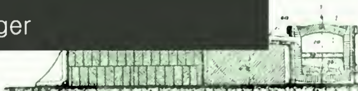
Elektrochemische Zeitschrift

Albert Neuburger



3-PKA
Elektrochemis n.

Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

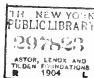
IX. Jahrgang.

1902/1903.



Berlin W. 35.

M. Krayn, Verlagsbuchhandlung.



THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
297823
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1904 L

Sachregister.*)

*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.



Autorenregister.

Verlag von M. Krayn, Berlin W. — Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. **Heft 1.** **April 1902.**

EINIGE FARBENERSCHEINUNGEN GELÖSTER MOLEKÜLE.

EIN BEITRAG ZUR BEGRENZUNG DER DISSOZIATIONSTHEORIE.

Von Dr. *Robert Pauli,* Berlin.

Angeregt durch einen Artikel der Chemiker-Zeitung, der auf die Erscheinung hinwies, dass eine Eisenchloridlösung, nachdem sie fast bis zur Entfärbung verdünnt worden ist, auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure sich wieder deutlich gelb färbt, habe ich andere Versuche nach dieser Richtung hin angestellt, die ich wegen ihres Reflexes auf die Dissociations-Theorie hier wiedergebe.

Aus obiger Erscheinung der durch konzentrierte Salzsäure wieder gelb gefärbten Eisenchloridlösung folgerte der Verfasser des betreffenden Artikels, dass die Atome des Eisenchlorid Fe und Cl_3 bei der verdünnten, bereits farblosen Salzlösung in ihre farblosen Ionen Fe und Cl_3 zerfallen seien, um auf Zusatz der konzentrierten Salzsäure sich nun teilweise wieder zu dem undissocierten $Fe\,Cl_3$ zu vereinigen. Abgesehen, dass hier allerdings schon die Annahme gemacht ist, dass Chlor als Ion ungefärbt ist, während das Molekül immerhin grün ist, kann ich allerdings zu meinem lebhaften Bedauern in der ganzen Begründung der Dissociationslehre von in Wasser gelösten Salzmolekülen, im Falle dieselben nicht elektrisch durch den galvanischen Strom erregt worden sind, keine bestechendere Erklärung finden wie gerade diese.

Als ich durch den Artikel auf diese Erscheinung das erste Mal aufmerksam gemacht wurde, wäre ich beinahe ein Anhänger dieser Theorie geworden, wenn nicht die Prüfung und Kontrolle dieser Erklärung, übertragen auf andere Erscheinungen, mich zu grossen Kontroversen geführt hätten. Bemerken darf ich gleich im voraus, dass ich leider die Zeit und Musse nicht hatte, um hier mit derjenigen quantitativen Prüfung aller hierbei in Betracht kommenden Erscheinungen vorzugehen wie es mir selbst wünschenswert gewesen wäre. Wir haben ja wissenschaftliche Institute genug, die vielleicht diese Erscheinungen weiter zu verfolgen die genügende Basis haben.

Zunächst versuchte ich nun, dasselbe Resultat der Farbenrückbildung zu bekommen mit einer so weit verdünnten Kupfersulfatlösung, dass dieselbe kaum noch blau zu nennen war. Zu derselben gab ich konzentrierte 35 proz. Schwefelsäure und war nicht wenig überrascht, zu bemerken, dass die Lösung statt blau eher noch farbloser wurde, nachdem ich selbstredend die Vergleichslösung hier wie bei allen übrigen Versuchen auf dasselbe Volumen mit Wasser gebracht hatte. Dasselbe trat ein, als ich getrocknetes schwefelsaures Natron der Kupfervitriollösung zugegeben hatte. Eine analoge, zumindest

nicht mit der oben erwähnten Farbenrückbildung identische Erscheinung beobachtete ich bei fast allen gefärbten Sulfatlösungen, u. a. auch Nickelsulfat, das beim Zusatz die gelbe Farbe des Anhydrits zeigte.

Also die Schwefelsäure hatte durchaus nicht die Wirkung der Salzsäure, obgleich die Anzahl der im Wasser gelösten Moleküle resp. Ionen SO_4 bedeutend durch deren Zusatz vergrössert wurde, jedoch die Wirkung der Association des Metalls und des Metalloids, wie sie im Falle des Eisenchlorid bemerkt wurde, keineswegs zu konstatieren war.

Jedenfalls geht aus diesen Experimenten zu genügender Deutlichkeit hervor, dass, die benutzte Schwefelsäure in ganz erheblichem Masse dem in Wasser gelösten Kupfervitriol, Nickelsulfat etc. Wasser entzieht, und zwar in einem solchen Masse, dass dabei die Farbe des Anhydrits zum Vorschein kommt. Denn bekanntlich ist Kupfersulfatanhydrit weiss, Nickelsulfatanhydrit gelb. Es hat also fast den Anschein, als wenn die Schwefelsäure Anhydrite gelöst in Wasser schaffen würde. Jedenfalls hat die Dissociation also durch diese Erscheinungen durchaus keine Stütze erhalten, im Gegenteil. Nachdem also der Zusatz von Sulfaten durchaus keine Association bewirkt hatte, versuchte ich, dieselbe durch Zusatz von Chloriden zu erlangen.

Ich gab daher zu der Kupfervitriollösung 2,08 g getrocknetes Kochsalz, wodurch die kaum blau gefärbter Kupferlösung in ein deutliches Gelb, das Anhydritgelb des Kupferchlorids überging, ein deutliches Zeichen, dass sich Kupfervitriol und Chlornatrium in Kupferchlorid und schwefelsaures Natrium umsetzen, worauf ja wohl auch die Wärmelösungen hinweisen. Noch viel deutlicher trat diese Erscheinung beim Zusatz von 2 ccm HCl conc. ein.

Genau dieselbe erhöhte Farbenrückbildung durch Salzsaure zeigt sich, im Falle man das Kupfervitriol durch Kupferchlorid ersetzt. Hieraus sieht man, dass wenn man den Farbenumschlag beim Zusatz von Kochsalz und Salzsäure mit Hilfe der Dissociationstheorie erklären will, man zu ganz eigenartigen, den bis dahin aufgestellten Gesetzen seitens der Forscher Ostwald, Le Blanc, Jahn, van't Hoff direkt widersprechenden Folgerungen kommt. Denn offenbar ist in 2,08 g Chlornatrium bedeutend mehr Chlor vorhanden wie in 2 ccm konzentrierter Salzsäure, die allerhöchstens 0,76 g Chlor haben, während in 2,08 g Chlornatrium ca. 1,3 g Chlor enthalten sind. Somit würden gemass der Erklärung mit der Dissociationstheorie 1,3 g Chlor, sobald dasselbe mit Natrium verbunden ist, weit weniger dissociierte Moleküle aussenden wie 0,76 g Chlor, falls hier das Chlor mit Wasserstoff verbunden ist. Ausser dem Umstand, dass doch in äquimolekularen Lösungen die Wanderungsgeschwindigkeiten für ein und dasselbe Ion einen konstanten Wert hat, und die Leitfähigkeit doch wiederum mit den Wanderungsgeschwindigkeiten eng zusammenhängen und dieselbe mit zunehmender Dissociation doch in dem einen Fall (NaCl) nicht nur in der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoff zum Natrium, sondern auch in der Verschiedenheit des gebundenen Chlors begründet wäre, grösser sein musste wie im Falle von Chlornatrium, lehren doch gerade die obigen Forscher. dass die Verdünnungswärme besser »Ionisationswärme« heisst, indem sie die Energie für die Ladung der dissociierten Ionen liefere. Nun ist aber gerade diese sogen. »Ionisationswärme« — für mich ist sie immer noch Verdünnungswärme — bei Chlornatrium nicht nur viel grösser als bei H Cl, sondern während sie da weit über einen messbaren Betrag hat, ist im Falle von Salzsäure überhaupt keine Ionisationswärme vorhanden, da bekanntlich Salzsäure mit Wärmeentwickelung in Lösung geht. Und dennoch soll es, wie die Blaufärbung zeigt, mehr Ionen bilden! Wer hilft aus diesem Dilemma heraus? Ferner lehrt die Dissociationstheorie, dass die Dissociation in heisser Lösung mehr fortgeschritten sei. Nun tritt aber die merkwürdige Erscheinung zu Tage, dass blaues Kupfervitriol beim Erhitzen absolut seine Farbe nicht verändert, während Nickelsulfat deutlich von der grünen Färbung in die gelbe Farbe des Anhydrits übergeht, statt, wie es die Dissociationstheorie verlangen würde, an Intensität der Farbung zu verlieren. Beim Nickelsulfat hat es vielmehr den Anschein, als wenn eine gewisse Anzahl von Nickelsulfatmolekülen auf Kosten einer anderen Anzahl mehr Wasser absorbierte, während die andere Anzahl nach Art alkoholischer Lösung als Anhydrit in Lösung sich befinden würde. Man könnte hier einwenden, weshalb einige Moleküle den Vorzug haben sollten, mehr Wasser zu absorbieren wie die mit ihnen unter gleichen Bedingungen in der Lösung vorhandenen. Nun, derartige Erscheinungen sind genugend bei den Lösungen vorhanden, man vergleiche bloss die Auskrystallisation eines Salzes selbst, um obigen Einwand fallen zu lassen.

Erhitzt man ferner eine ziegelrote Kobaltsulfatlösung, so geht dieselbe in deutliches Blutrot über; derselbe Effekt wird erzielt, wenn man zu 5 ccm Kobaltsulfatlösung 5 ccm

Schwefelsäure von 60 %, giebt und erhitzt. Wenn man annimmt, dass die Schwefelsäure zu Anhydritbildung, zumindest aber zu einer Wasserentziehung Anlass giebt, so sieht man, dass diese Erscheinung mit der im Falle des Nickelsulfats übereinstimmt, indem in neutraler erhitzter Kobaltsulfatlösung ebenfalls eine ungleiche Wasserverteilung stattfindet. Im übrigen scheidet konzentrierte Schwefelsäure aus Kobaltsulfatlösung, falls dieselbe nicht allzu verdünnt ist, Kobaltsulfat aus, was ja wiederum nur in einer Wasserentziehung beruhen kann.

Ich gehe nun zu den Färbungen des Kobaltchlorürs über, die eine ganze Reihe besonders interessanter Erscheinungen zeigen. Zu diesem Zweck nahm ich zunächst eine Kobaltsulfatlösung, welche ich in ammoniakalischer Lösung elektrolysierte, wobei ich als Kathode eine Platinschale benutzte. Nachdem sich genügend Kobalt auf derselben abgeschieden hatte, wurde die Lösung abgegossen, mit Wasser gut nachgewaschen und in Salzsäure gelöst. Nachdem der grösste Teil in Lösung gegangen war, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, dann erhitzt, bis die Blaufärbung des Anhydrits zum Vorschein kam, wiederum mit Wasser aufgenommen und eingedampft etc., und dies 3—4 mal wiederholt, sodass ich zuletzt eine absolut salzsäurefreie Lösung hatte. Da diese Lösung zwar zum grössten Teil das Salz als Oxydulsalz enthalten wird, aber doch auch höhere oxydierte Salze des Kobalts darin enthalten sein müssen, nenne ich die daraus dargestellten Lösungen im Laufe Kobaltchlorür-chloridlösung. Teile der so dargestellten rosenen Kobaltchlorür-Kobaltchloridlösung wurden zu den folgenden Versuchen benutzt.

Zunächst dampfte ich nochmals zur Trockne. Zum Rückstand gab ich Wasser, doch nur so viel, dass nicht alles gelöst wurde. Die kalte, konzentrierte gesättigte Lösung zeigte dunkelrosane Färbung, während, wenn dieselbe erhitzt wurde, die tiefblaue Färbung des Anhydrits zum Vorschein kam. Also wieder Anhydritbildung in Anwesenheit von Wasser. Wiederum spricht diese Erklärung gegen die Dissociation, indem dieselbe doch in heisser Lösung grösser sein musste, zufolge derselben die Lösung, ähnlich wie im Falle des Eisenchlorids die Lösung eher blasser werden musste, statt die Farbe der Association zu zeigen.

Also Widerspruch um Widerspruch! Jedoch herrscht völlige Uebereinstimmung mit den anderen Erscheinungen, wenn man wiederum folgende Erklärung zu Grunde legt: In der konzentrierten kalten Kobaltlösung absorbieren z. B. n_1 Moleküle, Kobaltchlorür-chlorid z. B. 3 n_1 Moleküle Wasser, während diese Absorption steigen könnte, wenn die Lösung heiss ist und zwar mit dem bereits oben von mir angenommenen Effekt, dass nun ein Bruchteil z. B. $^3/_4$ n_1 Moleküle bereits 3 n_1 Moleküle Wasser an sich reissen und $^1/_4$ n_1 Moleküle zur Anhydritbildung und daher Anhydritfärbung Anlass geben.

Man könnte mir einwenden, wie in Anwesenheit von Wasser eine Wasserentziehung möglich sein solle. Denselben Einwand machte ich selbstredend auch mir selbst und prüfte, ob nicht doch auch andere Salze wie das Kobaltchlorür selbst, zu einer solchen Anhydritbildung dieses Salzes Anlass geben sollten. Ich nahm daher vollkommen gesättigte Chlornatrium-, gesättigte Chlorammonium- und gesättigte Chlorcalciumlösung. Diese goss ich über blaues Kobaltchlorüranhydrit; während nun die Farbe im Falle der Kochsalzlösung und des Chlor-Ammons in Rosa, das ist die Farbe des H_2O enthaltenden Kobaltchlorürs überging, blieb die Farbe im Falle der gesättigten Chlorcalciumlösung deutlich blau, und zwar blieb diese Blaufärbung sogar bei Zusatz von ca. 25 Kubikzentimeter Wasser, indem ich im Ganzen vielleicht mit 30 ccm Flüssigkeit operiert haben durfte. Diese hier genannten Versuche wurden also nicht in der Wärme, sondern bei ungefähr 20° C. ausgeführt.

Nach diesen Versuchen ging ich dazu über, die Einwirkung der Salzsäure und anderer Salze auf die Farbe des Kobaltchlorür-chlorids zu untersuchen. Eine schwach rosene Kobaltlösung wurde bei genügendem Zusatz von konzentrierter Salzsäure deutlich blau; nicht im Stande, die Blaufärbung hervorzurufen, wenigstens nicht in der Kälte, waren Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorzink und dergleichen, wie die Sulfate dieser Salze, welche Erscheinungen ganz und gar gegen die Erklärung mit der Dissociation sprechen.

Erhitzte man dagegen diese Lösungsgemische, so kam sofort die Blaufärbung des Anhydrits zur Geltung. Will man zur Erklärung dieser Erscheinung die Dissociation heranziehen, so folgert, dass in Anwesenheit der Chloride anderer Salze die Dissociation des Kobalts in kalter Lösung grösser ist, wie in heisser Lösung, was wiederum ein ganz absonderliches Resultat repräsentiert und den bisherigen Folgerungen aus der Dissociation widerspricht.

Um nun den Einfluss der an Wasserstoff gebundenen Chloratome im Unterschied zu dem Einfluss des an das Natrium gebundenen

Chloratoms zu untersuchen, gab ich zu der aus schwach Rosa durch Zusatz von Salzsäure in schwach Blau übergegangenen Kobaltlösung so lange getrocknete Soda zu, bis kein Kochsalz sich aus der Lösung ausschied. Hierdurch ging die Blaufärbung deutlich in einen rotstichigen Farbenton über, wodurch wiederum die Dissociationstheorie keine Stütze erhält, indem daraus höchstens folgen würde, dass eine äquivalente Lösung von $n_1 + n_2$ HCl-Moleküle mehr dissociierte Moleküle enthalten, wie n_1 HCl-Moleküle $+ n_2$ NaCl-Moleküle, insofern letztere nicht im Stande sind, die Association bis zur Blaufärbung hervorzurufen.

Die hier angegebenen Farbenreaktionen dürften jedenfalls beweisen, dass die Eingangs erwähnte Rückbildung der Gelbfärbung des bis zur Wasserhelle verdünnten Eisenchlorids keinesfalls mit der Dissociation erklärt werden darf, sondern der Grund wo anders zu suchen ist, und dass ausser der von mir gemachten Annahme der Anhydritbildung nur noch die Möglichkeit existiert, dass ev. die Farbenänderung in Bildung von höheren Oxydationsstufen seinen Grund haben könnte. Immerhin wissen wir über solche Oxydationsstufen noch zu wenig, und wäre es auch auffallend, dass gerade deren Farbe immer mit der des Anhydrits übereinstimmt.

Um meine Annahme der Anhydritbildung weiter zu prüfen, das heisst ob überhaupt ein Anhydrit in Form eines gelösten Zustandes existieren kann, versuchte ich Kobaltchlorür-chlorid in Alkohol 98 % zu lösen, und ich fand, dass die Lösung des roten krystallwasserhaltigen Kobalts in vollkommen glatter Weise unter schöner Blaufärbung des Alkohols vor sich ging. Also auch hier die Erscheinung, dass ein Molekül C_2H_5OH mehr Wasser für sich beansprucht wie das Anhydrit des Kobalts, andernfalls die Lösung hätte rosa statt blau sein müssen. Da nun hier wohl jede Möglichkeit der Bildung einer höheren Chlorverbindung ausgeschlossen ist, so geht zur Evidenz klar hervor, dass die Blaufärbung allein in einer Anhydritbildung ihren Grund hat, so dass meine Annahme im Fall der Wasserlöslichkeit nicht allzu paradox klingen dürfte.

Aus diesen Erscheinungen kam ich nun durch folgende Ueberlegung zur Prüfung der Dissociation im Falle eines elektrisch durchflossenen Systems, und in diesem Falle, wie ich schon früher gerne eingeräumt habe, kann man nicht anders, als die Theorie der Dissociation als vollkommen bestätigt betrachten.

Ich legte mir nochmals die Frage vor: Wer leitet im Falle wasseriger Lösung den galvanischen Strom: Das Molekül $CoCl_2$ i. e. das blasse Anhydrit oder das Molekül $CoCl_2 +$ Krystallwasser, oder drittens das Molekül $CoCl_2$ in Wasser i. e. $CoCl_2 +$ dem dem Molekül zukommenden Wasser. Diese Frage liess sich durch Vergleich der Leitfähigkeiten des $CoCl_2$ in Alkohol und Wasser leicht entscheiden. Wenn nur das $CoCl_2$ i. e. das Anhydrit den elektrischen Strom leiten würde, so müsste, da Alkohol eine viel geringere Viscosität hat als Wasser auf Grund der Wiedemann'schen Formel, für die Leitfähigkeit diese in Alkohol grösser sein, als in Wasser, wohingegen dieselbe nur etwa $^1/_{10}$ der Leitfähigkeit in wässeriger Lösung beträgt. Also es muss im Wasser ein Faktor existieren, der an dieser viel höheren Leitfähigkeit schuld ist. Daher kam die Prüfung der zweiten Frage in Erwägung. Wenn allein die Anhydritbildung an der geringen Leitfähigkeit in Alkohol Schuld war, so musste, wenn ich zu der alkoholischen Lösung das zur Zerstörung der Anhydritbildung nötige Wasser zugab, in der Leitfähigkeitskurve ein Sprung eintreten. Durch Zufügen von Wasser wächst jedoch diese Leitfähigkeit nur ganz stetig und sehr langsam, und blieb selbst bei grösserer Verdünnung 1 : 1 weit hinter der Leitfähigkeit der wässerigen Lösung zurück.

Für diese Erscheinungen kann ich allerdings keine andere und bessere Erklärung finden als gerade die Dissociationstheorie.

ÜBER DIE HERSTELLUNG VON NATRON UND CHLORKALK MITTELST ELEKTROLYSE, UNTER BESONDEREM HINBLICK AUF DIE VERWENDUNG VON QUECKSILBER-ELEKTRODEN.

Von *John G. A. Rhodin*[1].

Dem vom Verfasser im Verein schwedischer Technologen gehaltenen Vortrage entnehmen wir folgendes:

[1] Nach: „Teknisk Tidschrift".

Was den Verbrauch von Natron und Chlorkalk betrifft, unterliegt es keinem Zweifel, dass die Nachfrage heute in grösserem Verhaltnis steigt als die Produktion. Im Jahre

1896 wurden in Grossbritannien ungefähr 160000 Tonnen kaustisches Natron und 170000 Tonnen Chlorkalk fabriziert, und es betrug damals der Preis für Natron mit 77% Na_2O £ 9, 10, 0, während er heute, trotzdem in allen Weltteilen neue Fabriken zu elektrolytischer Herstellung kaustischen Natrons errichtet worden sind, auf £ 11, 0, 0 gestiegen und Chlorkalk in derselben Zeit von £ 5 auf £ 6, 17, 6 pro Tonne im Preise avanciert ist.

Der Grund zu dem kolossalen und unaufhörlichen Anwachsen dieser Industrie ist natürlich der, dass der Bedarf an Produkten, wie Papier, Seifen und Tuchen, sich erhöht hat, was seinerseits wieder einen verstärkten Verbrauch von Natron und Chlorkalk in Cellulose- und Papierfabriken, Seifenfabriken, Bleichereien etc. zur Folge hatte. Um wie viel die Herstellung dieser Produkte in den letzten 5 Jahren zugenommen hat, lässt sich schwer ermitteln, man kann indessen annehmen, dass die Weltproduktion um 25—30% gestiegen ist. Nähere Angaben über die Statistik der Natronindustrie finden sich in Lunge: »Sulphuric Acid and Alkali«. Vol. III, S. 738—751 (Gurney and Jackson 1896).

Ich gehe jetzt auf die Beschreibung des von mir konstruierten Apparates zur Elektrolyse von Chloralkalien über. (Der Apparat ist in England 1896 und in Schweden 1897 patentiert.)

Diese Maschine ist im Prinzip höchst einfach. Man kann sich beispielsweise den Apparat in seiner einfachsten Laboratoriumsform als eine Woulff'sche Flasche *(a)* mit 2 Hälsen *(b* und *c)* vorstellen, welche in einem grösseren, am Boden mit Quecksilber *(d)* gefüllten Gefässe auf- und niedergehen. Der Boden dieser Flasche ist abgesprengt und an seiner Stelle eine Korkscheibe *(f)* eingepasst, welche mit 2 Kohlenstiften *(g)* und einer zentralen Glasröhre *(h)* versehen ist. Letztere ist mittelst drehbaren Ringes an einem Stativ befestigt. Nach obenhin ist ein Wasserverschluss und ein nach einem geeigneten Absorptions-Apparat führendes Rohr angebracht. Das Innere der Woulff-schen Flasche *(j)* ist mit Kochsalzlösung gefüllt, während über dem Quecksilber *(d)* des äusseren Gefässes Wasser *(p)* steht. Ein Vermischen beider Flüssigkeiten wird dadurch vermieden, dass die beiden Hälse *(b, c)* in das Quecksilber hineinreichen. Die Kohle *(g)* wird mittelst Gleitkontaktes mit dem positiven Pol einer geeigneten Quelle elektrischer Energie, das Quecksilber *(d)* mit dem negativen Pol in leitende Verbindung gesetzt. Vor Schliessen des Stromes bringt man die Woulff'sche Flasche in Rotation. Wird nun der Strom zugeleitet, so zerfällt das Chlornatrium in Natrium, welches mit dem Quecksilber in den Hälsen *(b, c)* amalgamiert, und Chlor, welches in Gasform fortgeht. Durch die ziemlich rasche Rotation

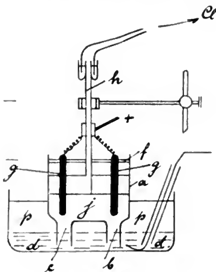


Fig. 1.

mischt sich das Natriumamalgam mit der Hauptmasse des Quecksilbers und wird auf der, im Verhältnis zu der elektrolytisch aktiven Fläche, unendlich viel grösseren ringförmigen Fläche *(p)* in Kontakt mit dem Wasser zur Natronbildung gebracht.

Das ist der Grundgedanke des Apparates.

Aus dieser einfachen Form entwickelte sich der Apparat allmählich zu seiner heutigen Gestalt. Jetzt besteht derselbe aus einem äusseren Eisengefäss und einem inneren Steingutgefäss. Letzteres setzt sich nach oben in einer Röhre fort, welche in einem Wasserverschluss endigt. Dieses Rohr lässt sich in rotierende Bewegung um seine Achse setzen, wodurch natürlich auch das innere Gefäss in Rotation gebracht wird. Das Ganze wird von einer über das Gefäss gespannten Brücke getragen und gestützt. Die Rotation geschieht mittelst Zahnrades und endloser Schraube, die durch Riemen angetrieben wird.

Der obere Teil des inneren Gefässes ist in 6 oder mehr trianguläre Segmente eingeteilt, welche an mehreren Stellen durchbohrt sind. In diese Löcher sind die Kohlenstifte gasdicht eingesetzt. Bei grosser dimen-

sionierten Zellen lassen sich diese Segmente vorteilhaft in einem eisernen Rahmen getrennt einschliessen.

Unmittelbar unter dem Lager, in dem das Rohr rotiert, befindet sich ein mit dem Rohre verbundener und also mit demselben gleichzeitig rotierender Metallring. Alle Kohlenstifte sind unter einander und mit diesem Ring mittelst geeigneter metallischer Leitungen verbunden. Auf der Oberfläche des Ringes schleift eine Metallbürste und verbindet so die Kohlenstifte mittelst der Leitungen mit dem positiven Pol einer Dynamo oder einer anderen Elektrizitätsquelle. Der negative Pol des Dynamo steht durch eine Leitung mit dem Eisengefäss in Verbindung.

Die Arbeitsweise des Apparates ist ausserordentlich einfach. Die Quecksilberschicht bildet mit den vorspringenden Partien an der unteren Fläche des Innengefässes einen Verschluss derart, dass, wenn dieses mit Kochsalzlösung und der ringförmige Raum zwischen beiden Gefassen mit Wasser gefüllt ist, jede Möglichkeit einer Verbindung dieser beiden Flüssigkeiten benommen ist. Der eintretende elektrische Strom geht von den Enden der Kohlenstifte auf die Quecksilberfläche. Das Chlorgas wird an den Kohlenstiftflächen abgegeben und in die Chlorkammer geleitet. Das Natriumamalgam bildet sich auf der Oberfläche des Quecksilbers in dem inneren Gefässe an der unteren Fläche der Salzlösung und wandert teils durch Diffusion, teils durch die mechanische Bewegung des Quecksilbers, welch letztere durch die rotierende Bewegung des Innengefässes zustande kommt, nach dem äusseren ringförmigen Raum, woselbst das Wasser das Natrium zu kaustischem Natron umsetzt. Das mechanische Umrühren wird durch mehrere, am Boden des äusseren Gefässes schrägstehend angebrachte Rippen verstärkt, durch welche das Quecksilber nach den äusseren Kanten zu gedrängt wird.

Während der Arbeit erhitzt man das Gefäss von unten her so stark, dass das Wasser in demselben auf einer etwas unter dem Siedepunkt liegenden Temperatur gehalten wird. Dadurch gewinnt man den Vorteil, dass das Chlor nicht in solcher Menge von der Salzlösung absorbiert wird, wie dies sonst der Fall sein würde; ausserdem erhöht sich dadurch die Fähigkeit des Wassers, das Natriumamalgam unter Bildung kaustischen Natrons zu zerlegen. Endlich verringert man den elektrischen Widerstand desjenigen Teiles der Salzlösung, welcher sich zwischen den Enden der Kohlenstifte und dem Quecksilberspiegel befindet.

Aus den in Amerika und England gemachten Erfahrungen ergiebt sich der Schluss, dass bei dem Prozess 85 % Ampèrestunden Effektivität bei 4 Volt Spannung garantiert werden können.

Zur Berechnung der Rentabilität einer Fabrik nach diesem Verfahren möge eine Anlage in der Nähe einer Wasserkraft angenommen werden.

Der Kraftverbrauch von 3000 HP, mit 90 % Effektivität in elektrische Energie überführt, ergiebt in runder Summe 2000 Kilowatt, und man kann dann folgende Betriebsrechnung pro 24 Stunden aufstellen.

Herstellung von 15,1 Tonnen kaustisches Natron und 300 Tonnen Chlorkalk per 24 Stunden:

Ausgabe:

20 Tonnen Salz	à 15,00 Kronen[1])	=	300,00 Kronen[1])
15 » Kalk	à 20,00 »	=	300,00 »
48 000 Kilowattstunden	à 0,7 Oere	=	336,00 »
Abnutzung der Anoden		=	200,00 »
Verpackung von 30 t Chlorkalk in Tonnen	à 13,00 Kronen	=	390,00 »
Verpackung von 15,1 t kaustisches Natron in Ballen	à 5,40 »	=	81,54 »
Kosten für Abdünstung der Natronlauge		=	200,00 »

Löhne:

60 Arbeiter in der elektrolytischen Anlage	à 3,00 Kronen	=	180,00 Kronen
15 Tagearbeiter	à 2,50 »	=	37,50 »
10 Arbeiter in der Chlorkammer	à 4,50 »	=	45,00 »
6 Arbeiter beim Abdunsten	à 3,00 »	=	18,00 »
5 Arbeiter im Maschinenraume	à 3,60 »	=	18,00 »
6 Arbeiter in den Reparaturwerkstätten	à 3,00 »	=	18,00 »

Sa. Löhne 316,50 Kronen

[1]) 1 Krone = 100 Oere = 1,125 Mark.

General-Unkosten (pro Jahr mit 100 000 Kronen angenommen) pro Tag	333,33	Kronen
Fracht bis Liverpool, 46 t à 15,00 Kronen	690,00	»
10 % Amortisation von 1 226 400 Kronen (= Kosten für Fabrik inkl. Maschinen)	422,13	»
5 % » für 554 400 » (= » » Quecksilber in 440 Zellen	92,40	»
Sa.	3661,90	Kronen

Einnahme:

15,1 Tonnen kaustisches Natron à 198 Kronen (= £ 11, 0, 0)	2989,80	Kronen
30 Tonnen Chlorkalk à 123,75 Kronen (= £ 6, 17, 6)	3712,50	»
Sa.	6702,30	Kronen

Nettogewinn pro Tag . . . . . . = 3 040,40 Kronen
» » Jahr (= 300 Tage) . = 912 120,00 » = 25,4 % von 3600,000 Kronen

Obige Preise für kaustisches Natron und Chlorkalk sind dem Chemical Trade Journal vom 19. Oktober 1901 entnommen. Legt man dagegen nachstehend niedrigste Preise zu Grunde, so erhält man:

15,1 Tonnen kaust. Natron à 162 Kronen (= £ 9, 0, 0)	= 2446,20	Kronen
30 Tonnen Chlorkalk à 90 Kronen (= £ 5, 0, 0)	= 2700,00	»
Sa.	5146,20	Kronen

Also Nettogewinn pro Tag . . . . = 1,484,30 Kronen
» » Jahr (= 300 Tage) = 445,290,00 » = 12,4 % von 3 600 000 Kronen.

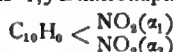
In vorstehendem Kalkül ist der Rentenberechnung ein nominelles Kapital von 3 600 000 Kronen zu Grunde gelegt; dieses Kapital wird sich aber wahrscheinlich reduzieren lassen. Die Ziffer hat indessen wenig Bedeutung, da es sicher ist, dass sie nicht höher angenommen zu werden braucht.

Was als überaus eigenartig hier auffallen muss, ist, dass die Kosten für das Rohmaterial, das Salz, nur 8,2 % der gesamten Ausgabe betragen. Doch gilt dies nur, wenn die Fabrikation in einem Umfange betrieben wird, welcher 2000 HP übersteigt, und zwar zufolge der hohen General-Unkosten und dem verhältnismässig grösseren Kapital, welches eine kleinere Anlage erfordert. He.

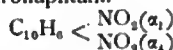
ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION AROMATISCHER UND FETTER NITROKÖRPER.

Von *Joh. Möller*. (Fortsetzung.)

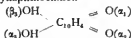
Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 79406) erhält durch elektrolytische Reduktion aus 1,5-Dinitronaphthalin



und 1,8-Dinitronaphtalin



in schwefelsaurer Lösung Zwischenprodukte, welche durch Erhitzen in Naphthazarin, $\alpha_3\beta_3$-Dioxynaphthochinon



übergeführt werden können, ferner aus Dinitroanthrachinon, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, blaue Beizenfarbstoffe. (D. R. P. 92 800 und 92998.)

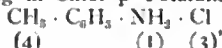
Die vorstehend erörterten Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper in saurer Lösung haben gezeigt, dass je nach den Versuchsbedingungen bald diese, bald jene Reduktionsphase vorwiegend, selten dagegen als einzige, auftritt. So gelang es bisher im allgemeinen nicht, den Nitrokörper glatt und in guter Ausbeute ohne Auftreten von Zwischenphasen zum zugehörigen Amin zu reduzieren. Dass das Elektrodenmaterial bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute ausübt, ist bereits vor längerer Zeit von Elbs (Chem. Ztg. 1893, 209) und vor kurzem auch von Löb (Ztschr. f. Elektroch. 1900, 333 und 1901, 597—603) in seiner Abhandlung »Ueber die elektrolytische Darstellung des Benzidins« besonders betont worden. Boehringer & Söhne (D. R. P.

116942 und 117007) haben nun neuerdings Verfahren angegeben, nach welchen es gelingt, Nitrokörper in fast theoretischer Ausbeute ohne Auftreten von Zwischenprodukten in das zugehörige Amin durch elektrolytische Reduktion überzuführen. Dieselben verfahren allgemein derart, dass der Nitrokörper in wässeriger oder alkoholisch wässeriger Salzsäure gelöst resp. suspendiert mit Kathoden aus Zinn, bei Stromdichten von 1000 bis 1900 Amp. pro qm reduziert wird. Statt der letzteren können auch indifferente Kathoden aus Platin, Nickel etc. verwandt werden, wenn dem Elektrolyten Metalle (Kupfer) in fein verteilter Form oder Metallsalze wie Zinnchlorür, Kupferchlorür, Eisenchlorid, ferner Chromosalze zugesetzt werden. Es erfolgt dann zu Anfang der Elektrolyse beispielsweise Abscheidung von metallischem Zinn auf der indifferenten Kathode, welches sich ebenso verhält, als wenn die Elektroden von vornherein aus Zinn beständen. Auf diese Weise konnten verschiedene Nitroderivate des Benzols und Naphthalins in fast theoretischer Ausbeute in die betreffenden Amine übergeführt werden. (Ref. d. Zeitschr. f. Elektrochem. 1901, 570.) So wurde erhalten aus:

Nitrobenzol → Anilin, p-Nitrotoluol → p-Toluidin, m-Dinitrobenzol → m-Phenylendiamin, α-Nitronaphthalin → α-Naphthylamin, Phenylnitromethan → Benzylamin.

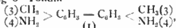
Ein anologes Verfahren ist von Elbs und Silbermann angegeben worden. (Zeitschr. für Elektroch. 1901, 589.) Dasselbe besteht darin, dass aromatische Nitrokörper in alkoholisch-salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Kupferkathoden und Zusatz von Zinkchlorid oder solchen aus Blei reduziert werden. Es resultierten dabei hauptsächlich ebenfalls Amine.

So ergab Nitrobenzol in alkoholisch-salzsaurer Lösung unter Zusatz von Zinkchlorid mit einer Kupferkathode reduziert bei einer Spannung von 10 Volt und Stromdichte von 9 Amp. pro qm. Anilin (75 %), daneben p-Amidophenol, p-Chloranilin und Benzidin. In schwefelsaurer Lösung resultierte etwas mehr p-Amidophenol. Paranitrotoluol lieferte auf dieselbe Weise 84 % p-Toluidin neben wenig m-Chlor-p-Toluidin



$CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl$ (4) (1) (3),

o-Nitrotoluol 90 %, o-Toluidin neben wenig o-Tolidin



$$\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix} > C_6H_3 \underset{(1)}{-} C_6H_3 < \begin{matrix}CH_3(3)\\NH_2(4)\end{matrix},$$

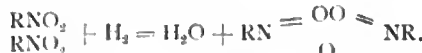
p-Chlor-o-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot Cl$ (2) (1) (4)

und Amidokresol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$. (1) (2) (4) In schwefelsaurer Lösung entstand bedeutend mehr Amidokresol (bis 40 %). Aus m-Nitrotoluol wurde 80 % m-Toluidin neben p-Chlor-m-Toluidin $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl$ (1) (2) (4) in salzsaurer Lösung erhalten. Wurde mit einer Bleikathode in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung bei Stromdichten von 3 bis 6 Amp. pro qdm und 5 Volt Spannung gearbeitet, so resultierten aus Nitrobenzol und den drei Nitrotoluolen die betreffenden Amine als Sulfate in sehr guter Ausbeute.

Theorie der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung.

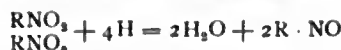
Von den Theorien, welche die elektrolytische Reduktion der Nitrogruppe in saurer Lösung betreffen, sind die von Löb und von Haber zu nennen. Löb (Vgl. Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse organischer Verbindungen, Halle 1899) legt seinen Anschauungen über die Reduktionserscheinungen die Theorie der elektrolytischen Dissociation zu Grunde, Haber (Zeitschr. f. Elektroch. 1898, 506) macht auf Grund eingehender Versuche die Bildung jeder Reduktionsphase von einem bestimmt begrenzten Kathodenpotential abhängig.

Die von Löb vertretene Theorie ist folgende: Bei der Reduktion in saurer Lösung treten die von der Säure gebildeten Wasserstoff-Ionen, welche der Theorie der elektrolytischen Dissociation gemäss schon als solche in der Lösung vorhanden sind, nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung als reduzierendes Agens auf. Der an der Kathode abgeschiedene Wasserstoff hat nun das Bestreben, mit den Sauerstoffatomen der Nitrogruppe als Wasser auszutreten, und es können auf diese Weise Nitroso-, Azoxy- und Azokörper entstehen, wie die experimentelle Beobachtung auch bestätigt. Betrachtet man stets zwei Moleküle der Nitroverbindung als an der Reaktion beteiligt, so entsteht bei Auslösung eines Sauerstoffatomes eine Klasse von Verbindungen, die unbekannt ist, jedoch als niedrigste Reduktionsphase des Nitrokörpers gelten könnte. (R bedeutet irgend ein aromatisches Radikal.)



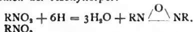
$$\begin{matrix}RNO_2\\RNO_2\end{matrix} + H_2 = H_2O + RN \overset{OO}{\underset{O}{=}} NR.$$

Werden aus zwei Molekulen des Nitrokorpers zwei Sauerstoffatome losgelöst, so resultiert die Nitrosoverbindung:



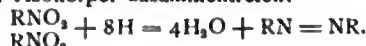
$$\begin{matrix}RNO_2\\RNO_2\end{matrix} + 4H = 2H_2O + 2R \cdot NO$$

und bei Entfernung von drei Sauerstoffatomen der Azoxykörper:



$$\begin{matrix}RNO_2\\RNO_2\end{matrix} + 6H = 3H_2O + RN \overset{O}{\diagup\!\!\diagdown} NR.$$

Schliesslich bei Entziehung aller Sauerstoffatome bilden sich aus zwei Molekülen des Nitrokörpers die beiden Reste RN = NR, welche nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung zum Azokörper zusammentreten:



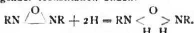
$$\begin{matrix}RNO_2\\RNO_2\end{matrix} + 8H = 4H_2O + RN = NR.$$

Damit sind jedoch nicht alle Reduktionsphasen erschöpft. Im Bereiche der Möglichkeit liegt ferner die Bildung von Hydroxylamin-, Hydrazo- und Amidokörpern, denn die sich fortwährend erneuernden Wasserstoffatome werden den Nitroso-, Azoxy- und Azokörper noch weiter reduzieren resp. sich an letztere anlagern. Auf diese Weise entsteht durch Anlagerung von Wasserstoff an den Nitrosokörper die Hydroxylaminverbindung



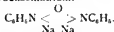
$$RNO + 2H = RNH \cdot (OH).$$

Tritt an den Azoxykörper ein Wasserstoffmolekül, so müsste sich eine Verbindung folgender Konstitution bilden:



$$RN \overset{O}{\diagup\!\!\diagdown} NR + 2H = RN < \begin{matrix}O\\ \\ H\ \ H\end{matrix} > NR.$$

Dieselbe wäre als Hydroverbindung des Azoxykörpers resp. Anhydrid der Hydroxylaminverbindung aufzufassen. Ein solcher Körper ist jedoch bislang in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber in Form ihres Natriumsalzes in dem von Löb (Ber. der D. Ch. Ges. 1897, 1572) dargestellten Hydrazoxybenzolnatrium:



$$C_6H_5N < \begin{matrix}O\\ \\ Na\ \ Na\end{matrix} > NC_6H_5.$$

Lagern sich an dem Azokörper zwei Wasserstoffatome an, so entsteht die Hydrazoverbindung



$$RN = NR + 2H = RNH - HNR$$

und bei Anlagerung von vier Wasserstoffatomen der Amidokörper:

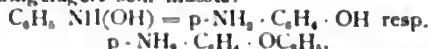


$$RN = NR + 4H = 2RNH_2.$$

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass das Wesen der Reduktion in saurer Lösung auf Sauerstoffentziehung und Wasserstoffaddition, welche sich an der Nitrogruppe vollziehen, beruht. Die Wasserstoffaddition an den Nitroso-, Azoxy- und Azokörper sieht Löb als die typische Reduktion in saurer Lösung, gekennzeichnet durch die Eigenschaft der Säuren, Wasserstoff-Ionen zu bilden, an. Durch richtige Wahl der Versuchsbedingungen unter Berücksichtigung der Natur des zu reduzierenden Körpers hat man es bis zu einem gewissen Grade in der Hand, jede Reduktionsphase zu fixieren. Wird in schwach saurer Lösung, welche nur wenig Wasserstoff-Ionen bilden und infolgedessen wenig molekularen Wasserstoff in Reaktion bringen kann, reduziert, so bleibt die Reduktion meistens in den ersten Phasen stehen, man erhält das Hydroxylaminderivat. In stärker sauren Lösungen wie konz. Essigsäure, welche verhältnismässig auch noch schwach dissoziiert ist, geht die Reduktion gewöhnlich bis zum Hydrazokörper. Starke Säuren wie Salzsäure und Schwefelsäure führen die Reduktion fast immer bis zum Amidokörper, wenn das Reduktionsprodukt nicht schon im Laufe der Elektrolyse der reduzierenden Wirkung des Stromes durch andere Einflüsse, z. B. Umlagerung, entzogen wird.

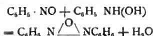
Haber zeigt durch einige Versuche, dass die Bildung der Reduktionsprodukte nicht, wie bisher angenommen wurde, von der Stromdichte und dem Elektrodenmaterial, sondern vom Potential der Elektrode abhängt. Er unterwirft zu diesem Zwecke die alkoholisch-schwefelsaure Lösung von Nitrobenzol (25 g Nitrobenzol, 100 g Wasser, 300 g Alkohol und 30 g Schwefelsäure) der elektrolytischen Reduktion mittelst einer platinierten Platinelektrode und misst die verschiedenen Kathodenpotentiale mit Hilfe einer Zehntelnormalelektrode. Die platinierte Platinelektrode wird durch kathodische Polarisation, welche durch eine regulierbare Stromquelle von aussen bewirkt wird, allmählich immer negativer, mithin wächst ihre Reduktionsenergie auf den Nitrokörper. Es leuchtet infolgedessen ein, dass die Innehaltung eines bestimmten Kathodenpotentiales mit seiner begrenzten Reduktionsenergie im Gefolge die Festhaltung einer bestimmten Reduktionsphase gestattet.

Haber erhielt nun bei einem Versuche auf diese Weise durch Anwendung eines bestimmten Kathodenpotentials gegen die Zehntelnormalelektrode neben Azoxybenzol hauptsächlich p-Amidophenol und p-Phenetidin. Letztere verdankten ihre Bildung dem Phenylhydroxylamin, welches also intermediär gebildet und durch die Säure umgelagert sein musste:



$$C_6H_5 \cdot NH(OH) = p\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \text{ resp. } p\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5.$$

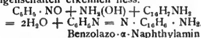
Das Azoxybenzol war dagegen aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin sekundär entstanden



$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5\ NH(OH) = C_6H_5\ N \overset{O}{\triangle} NC_6H_5 + H_2O$$

durch Kondensation, eine Reaktion, welche von Bamberger schon vorher beobachtet worden ist. Die überwiegende Bildung von p-Amidophenol resp. Phenetidin findet ihre Erklärung darin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin in saurer Lösung sehr gering ist, und mithin der grössere Teil des letzteren durch die Säure umgelagert wird. Dass das Nitrosobenzol bei diesen Versuchen Haber's thatsächlich als Zwischenphase auftrat, konnte er durch Reduktion einer sauren Nitrobenzollösung unter Zusatz von Hydroxylamin und α-Naphthylamin beweisen.

Hierbei bildete sich Benzolazo-α-Naphthylamin, ein Farbstoff, welcher sich durch seine Eigenschaften erkennen liess.

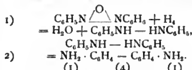


$$C_6H_5 \cdot NO + NH_2(OH) + C_{10}H_7NH_2 = 2H_2O + C_6H_5N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2.$$

Benzolazo-α-Naphthylamin

Haber konstatierte fernerhin, dass das Auftreten von Benzidin und Anilin bei der Reduktion folgendermassen zu erklären ist:

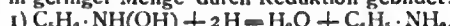
Das Azoxybenzol wird weiter reduziert zu Hydrazobenzol, welches sich infolge des Einflusses der Säure in Benzidin umlagert:



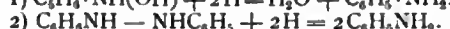
1) $$C_6H_5N \overset{O}{\triangle} NC_6H_5 + H_4 = H_2O + C_6H_5NH - HNC_6H_5,$$

2) $$C_6H_5NH - HNC_6H_5 = \underset{(1)}{NH_2} \cdot \underset{(4)}{C_6H_4 - C_6H_4} \cdot \underset{(1)}{NH_2}.$$

Das Anilin wird zum Teil aus Phenylhydroxylamin, zum Teil aus Hydrazobenzol in geringer Menge durch Reduktion gebildet:

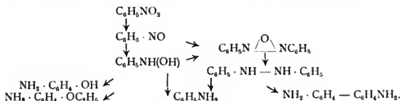


1) $C_6H_5 \cdot NH(OH) + 2H = H_2O + C_6H_5 \cdot NH_2.$



2) $C_6H_5NH - NHC_6H_5 + 2H = 2C_6H_5NH_2.$

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen hat Haber nun ein Reduktionsschema für die Reduktion in saurer Lösung aufgestellt, welches die Vorgänge in klarer Weise auseinandersetzt und nach den experimentellen Beobachtungen allgemeine Giltigkeit erlangt hat. Die senkrechten Pfeile bedeuten rein elektrische Reduktionsvorgänge, die schrägen rein chemische Reaktionen:



Es wären nun noch die Anschauungen zu erwähnen, welche sich Chilesotti (Ztschr. f. Elektroch. 1901, 768) über die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper in saurer Lösung bei Gegenwart von Salzen des Zinns, dreiwertigen Eisens, Kupfers und dreiwertigen Chroms, resp. bei Verwendung von Blei- oder Zinkkathoden, macht (Boehringer & Söhne, D. R. P. 116942 u. 117007; Elbs & Silbermann, Ztschr. f. Elektroch. 1901, 589). Die Versuchsbedingungen, welche Chilesotti bei der Beobachtung der Vorgänge dieses Verfahrens innehielt, waren folgende: Er reduzierte den Nitrokörper in einer Emulsion in Säurelösungen, und zwar in verdünnter Form, um Umlagerung und damit verbundene Entziehung von der reduzierenden Wirkung des Stromes zu vermeiden. Als Kathode diente ein Nickeldrahtnetzcylinder, die Stromdichte betrug konstant 10—12 Amp. pro qdm und die Spannung 5—6 Volt, ausserdem wurde der Kathodenflüssigkeit eine geringe Menge Zinn- oder Kupfersalz hinzugefügt. Die elektrolytische Reduktion verlief glatt, oft ohne Spur von Wasserstoffentwicklung bis zum Schlusse, und lieferte, wie eine Tabelle zeigt (Ztschr. f. Elektrochem. 1901, 770), aus verschiedenen Nitrokörpern, wie Nitrobenzol, o-Chlornitrobenzol, m-Nitranilin, p-Nitrotoluol und o-Nitrotoluol, die betreffenden Amine in einer Material- und Stromausbeute, welche fast den theoretischen Wert erreichten. Chilesotti konnte nun beobachten, dass sich das Nickeldrahtnetz zu Beginn der Elektrolyse mit schwammigem Zinn resp. Kupfer bedeckte, und zwar lösten sich letztere abwechselnd auf und schlugen sich kathodisch wieder nieder. Auf dieser Thatsache, welche auch im Boehringer'schen Patente erwähnt wird, beruht nun der Umstand, dass bei Gegenwart geringer Mengen Metallsalz im Elektrolyten grosse Mengen des Nitrokörpers ohne erneuten Zusatz von Metallsalz reduziert werden können. Wird nämlich bei Gegenwart von Metallsalz reduziert, so lässt sich in der Lösung kein

Metall nachweisen, wenn aller Nitrokörper reduziert ist; bei erneutem Zusatz, ohne den Strom zu unterbrechen, ist jedoch sofort wieder Metallsalz in dem Elektrolyten vorhanden.

(Schluss folgt.)

FORTSCHRITTE IN DER ALUMINIUM-INDUSTRIE.

Professor L. Tetmajer in Zurich veröffentlichte Ende vorigen Jahres die Resultate der in der Materialprufungs-Anstalt am Polytechnikum in Zurich ausgefuhrten Versuche mit Aluminium und dessen Legierungen. Die Versuche geschahen im Auftrage und auf Kosten der Aluminium-Industrie-Gesellschaft zu Neuhausen.

In Aussicht genommen war je eine Versuchsreihe mit 10-, 7,5- und 5prozentiger Aluminiumbronze. In jeder dieser Versuchsreihen sollte der Einfluss eines Zuschlages zur Legierung von 0,5 bis 10 % Silicium, 0,5 bis 20 % Eisen und 30 bis 90 % Zink festgestellt werden. Die Prufung der einzelnen Legierungen wurde sowohl im gegossenen, als auch im gewalzten und gezogenen Zustande derselben beabsichtigt. Dem umfassenden Versuche sollte ein kleinerer Versuch vorausgehen, welcher nur den Zweck einer allgemeinen Orientierung über die Eigenschaften des Aluminiums und seiner Legierungen hatte und nur in der Qualitatsbestimmung gegossenen Materials durch Zerreissprufungen bestand.

Die planmässigen Prufungen und Feststellungen wurden, soweit das Material dazu geliefert worden, in der Anstalt des Polytechnikums ausgefuhrt, mit Ausnahme der Torsionsversuche und der Ermittelung der dynamischen Festigkeitsverhaltnisse. Hierfur war die genannte Versuchsanstalt nicht eingerichtet. Die Torsionsversuche übernahm Professor Bauschinger in Munchen, während Professor Martens in Charlottenburg die dynamischen Festigkeitsversuche ausfuhren liess. Professor Dr. Lunge leitete die chemisch-analytischen Arbeiten.

Der auf sehr breiter Basis aufgestellte Versuchsplan ist spater erheblich eingeschrankt worden. Zu dem Hauptversuche (umfassende Versuchsreihe) ist ausser Rein-Aluminium und Kupfer nur Aluminiumbronze mit einem zwischen 11 und 4,5 % variierenden Gehalte an Aluminium herangezogen worden. Der Gehalt der Aluminiumbronze an Eisen liegt zwischen 0,2 und 1,5 %, oder an Silicium zwischen 0,7 und 2,7 %.

In der umfassenden Versuchsreihe ist nur die erste Serie — gegossene Barren aus Aluminium und Aluminiumbronze — vollständig durchgefuhrt worden. Die Serie der Versuche mit gewalztem Materiale erscheint bereits unvollständig, und die dritte Versuchsserie des Arbeitsplanes — gezogenes Material — ist garnicht ausgefuhrt worden, weil sich bei der Entwickelung eines fur Aluminiumbronze geeigneten Giessverfahrens unuberwindliche Schwierigkeiten herausstellten. Die fabrikationsmassige Herstellung von Formgussstucken aus Aluminiumbronze ist bisher nicht gelungen, weil die mit in die Form gelangenden Oxyde, sowie die starke Kontraktion des Metalles bei Erstarren und andere Ursachen die Erzielung eines dichten Gusses vereiteln. Dagegen durfte die gewalzte Aluminiumbronze wegen ihrer hervorragenden Festigkeitseigenschaften, ihrer vorzüglichen Schmiedbarkeit, Bearbeitungsfähigkeit, Seewasserbeständigkeit u. s. w. von nicht zu unterschatzender Bedeutung sein, wohl geeignet, den Bedarf der Industrie an Aluminium zu steigern.

Die Versuche hatten folgende Ergebnisse: Mit wachsendem Gehalte an Aluminium steigt die Festigkeit des Messings zuerst und fallt darauf wieder. Das Maximum an Festigkeit ist bei den weicheren Legierungen mit etwa 3,4 %, bei den harteren mit etwa 1,4 % Aluminium erreicht worden. Die Bruchdehnung des Messings fallt mit wachsendem Gehalte an Aluminium. Sie wird bei mehr als 2 % Aluminium schon unzulassig gering. Ob dieselbe bei weiterem Wachsen des Aluminiums wieder steigen wurde, lassen die ausgefuhrten Versuche nicht ersehen. Silicium wirkt erheblich auf Erhöhung der Festigkeit und Herabsetzung der Bruchdehnung. Der Eisengehalt ist nicht so verschieden, um einen Einfluss auf die Eigenschaften der Legierungen erkennen zu lassen. Einen Einfluss der verschiedenen Zusammensetzung der Legierungen auf die Festigkeitseigenschaften derselben ist daraus zu erkennen, dass die Festigkeit mit der Erhohung des Aluminiumgehalts von 5 auf 10 % wachst,

während die Bruchdehnung abnimmt. Im gleichen Sinne wirkt der Zusatz von Eisen und Silicium.

Ferner ist zu ersehen, dass die 10proz. Aluminiumbronze schon mit einem Eisen- und Siliciumgehalte von zusammen 1,5 % für praktische Verwendungszwecke zu spröde wird, wie das aus den geringen Bruchdehnungen der Zerreissproben und besonders aus den Schlagzugprüfungen, sowie den technologischen Kaltbruchproben hervorgeht. Bei den Kaltbruchproben haben gewisse Aluminiumbronzen gute Zähigkeit gezeigt, was mit den Bruchdehnungen der Zerreissproben in Uebereinstimmung steht. Die technologischen Rotbruchproben liessen eine vorzügliche Zähigkeit fast aller untersuchten, auf etwa 600° C. angewärmten Aluminiumbronzen erkennen. Die Schmiedeproben mit gegossenem Materiale ergaben folgendes Resultat: Rein-Aluminium ist kalt schmiedbar; Aluminiumbronzen sind es im allgemeinen ebenfalls, jedoch nimmt bei diesen die Kaltschmiedbarkeit bei wachsendem Gehalte an Aluminium ab und wird bei etwa 10 % Aluminium gleich Null. Ein Siliciumgehalt von 2—3 % macht die Bronzen im kalten Zustande spröde und unbildsam, sofern der summarische Gehalt an Aluminium und Silicium 8,5 % überschreitet. Im warmen Zustande sind die Aluminiumbronzen plastisch, weich, bildsam und daher vorzüglich schmied- und walzbar; sie genügen beim Strecken, Ausbreiten, Spalten, Lochen u. s. w. den höchsten Anforderungen. Die günstigste Schmiedetemperatur ist die helle Kirschrotglut. Wachsender Aluminium- und Siliciumgehalt ermässigt die erforderliche Schmiedetemperatur. Bei den Abnutzungserprobungen durch Schleifen auf einer gut und dauernd geölten gusseisernen Scheibe zeigten die härteren Aluminiumbronzen mit weniger als 89,6 % Kupfergehalt geringeren Gewichtsverlust als zwei gleichzeitig geprüfte Lagermetalle. Bei den weicheren Aluminiumbronzen war es umgekehrt. Die Aluminiumbronzen mit weniger als 6 % Aluminium liefen rasch warm und schmierten stark. Hiernach wäre die Verwendung von harter Aluminiumbronze als Lagermetall nicht ausgeschlossen.

Das gewalzte Material zeigt bei denjenigen Aluminiumbronzen die günstigsten Festigkeitseigenschaften, deren summarischer Gehalt an Aluminium und Silicium zwischen 8 und 10 % liegt. Bei mehr als 10 % werden die Legierungen zu spröde, unter 8 % bleibt die Festigkeit niedrig. Der Einfluss des Eisens tritt wenig hervor. Diejenigen Aluminiumbronzen, die bei den Zerreissprüfungen die grössten Bruchdehnungen ergaben, erwiesen sich auch bei den technologischen Kaltbruchproben als am zähesten. Bei den Rotbruchproben wurden alle Stäbe um 180° gebogen und in der Biegung vollständig zusammengedrückt. Dabei zeigten sich nur in zwei Fällen Spuren von Querrissen.

Seit den Versuchen sind in der Darstellung der Aluminiumbronze nicht unerhebliche Fortschritte gemacht worden. Die Qualität ist namentlich durch die Verwendung sehr reiner Metalle zum Legieren gehoben worden, während ein grösserer oder geringerer Zusatz von Eisen es ermöglichte, die Festigkeit auf das gewünschte Mass zu bringen, ohne dass die Bruchdehnung allzu sehr herabging. Bei grösseren Gussblöcken zeigen sich auch jetzt noch häufig Lunker und Blasen, die meistens einen unganzen Kern der ungewalzten Stangen zur Folge haben. Vielleicht wird sich dieser Uebelstand dadurch beseitigen lassen, dass man den Block bald nach erfolgtem Gusse bis zum Erkalten unter hydraulischen Druck setzt.

REFERATE.

Ueber die elektrolytische Darstellung der zusammengesetzten Halogene und Acetone. A. Richard (L'Electrochimie, 1902, 1.)

Wenn man einen elektrischen Strom durch ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Aceton hindurchgehen lässt, so erhält man nach Verlauf einer gewissen Zeit eine dampfende Flüssigkeit, die sehr intensiv auf die Augen einwirkt. Diese Flüssigkeit ist das Monochloraceton. ($CH_3 — CO — CH_2 Cl$.)

Eine anologe Reaktion erfolgt, wenn der elektrische Strom durch ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Aceton hindurchgeht. In diesem Falle entsteht das Monobromaceton. ($CH_3 — CO — CH_2 Br$.)

Diese beiden Reaktionen, die bereits von einigen Chemikern angedeutet wurden, sind noch nicht systematisch untersucht worden. Der Verfasser giebt darüber folgende Ausführungen:

I. Monochloraceton. Bei der Herstellung

des Monochloracetons bin ich dazu geführt worden, die verschiedenen Eigentümlichkeiten des Experimentes zu untersuchen: nämlich, Intensität des Stromes, Dichtigkeit des Stromes an den Elektroden, Temperatur, Zusammensetzung des Elektrolyten, Wirkung des Wasserstoffes auf die Produkte der Reaktion.

Ich habe nun folgende Beobachtungen gemacht:

1. Der Nutzeffekt, aus dem Verhältnis des freigewordenen Chlors und des Stromes berechnet, wächst mit der Intensität des Stromes, so gross auch der Ueberschuss von Aceton sein mag; wenn aber das Aceton in zu geringer Menge vorhanden ist, so entstehen grosse Chlorverluste.

Gute Resultate habe ich bei 3 Volumina Aceton und 2 Volumina Chlorwasserstoffsäure erhalten.

2. Wenn die Dichtigkeit an der Anode sich vermindert, wird der Nutzeffekt grösser; man muss daher eine Anode mit grosser Oberfläche nehmen.

3. Der Nutzeffekt und auch die Reinheit des entstehenden Körpers werden ausserordentlich durch zu grosse Erhöhung der Temperatur beeinflusst. Daher ist es vorteilhaft, das den Elektrolyten enthaltende Gefäss durch frisches Wasser beständig zu kühlen.

4. Der entsprechende Wasserstoff, der sich auf der Kathode absetzt, ist fast ohne Einfluss auf den Nutzeffekt, wenn man zwei gleiche Elektrolyten vornimmt, derart, dass bei der einen, die beiden Elektroden in dasselbe Gefäss tauchen und bei der andern die beiden Elektroden durch ein poröses Gefäss von einander getrennt sind.

In beiden Fällen war der Nutzeffekt kaum verschieden. Eine weitere Bestätigung von dieser schwachen Wirkung des Wasserstoffes gab mir die Anwendung der Methode von Oettel*). Es genügt, den am Gefäss sich niederschlagenden Wasserstoff wieder aufzufangen und sein Volumen mit demjenigen des Explosivgemenges zu vergleichen, das man durch ein in den Stromkreis geschaltenes Voltameter erhält. Ich habe fast sämtlichen Wasserstoff aufgefangen, den die theoretische Berechnung ergab.

II. Monobromaceton. Die bei dieser Untersuchung sich ergebenden Resultate sind im Grossen und Ganzen mit der vorigen identisch. Daher will ich mich mit den Unterschieden begnügen.

Hier hat man nicht das Elektrolytgefäss abzukühlen, sondern es ist vorzuziehen, den Versuch bei einer Temperatur von 35 bis 40° C auszuführen. Eine höhere Temperatur verursacht gewöhnlich grosse Acetonverluste.

Ausserdem muss der Wasserstoff teilweise ausserhalb des Recipienten sich niederschlagen, in welchem sich das Monobromaceton bildet. Andernfalls weist die Methode von Oettel bedeutende Unterschiede zwischen dem aufgefangenen und dem theoretisch berechneten Wasserstoff auf. Der fehlende Wasserstoff hat teilweise das entstehende Monobromaceton reduziert und infolgedessen den Nutzeffekt stark vermindert. R.

*) Oettel, Zeitschr. für Elektrot. u. Ech. p. 354, 1894.

Modifikationen der elektrolytischen Zelle mit Quecksilber-Kathode. (Electrical World & Engineer, 50. 24. 8.)

In jüngster Zeit sind mehrere Formen von elektrolytischen Zellen erfunden worden, die zur Darstellung des Chlors und Ätzkali mittels einer Quecksilberkathode dienen sollten. Die diesbezüglichen Patente sind ausgestellt auf Josiah W. Kynaston in Liverpool, England; John F. Kelly in Pittsfield, Mass; Henry S. Anderson in Springfield, Mass. und Brodde E. F. Rhodin in Sault St. Marie, Canada. Alle diese Zellen

Fig. 2 und 3. Zelle von Kynaston.

dieser Erfinder sollen, obwohl in der Form durchaus verschieden, dem thatsächlichen Mangel an einem für commercielle Zwecke brauchbaren Apparate abhelfen.

Kynaston verfolgt den Zweck, die Oberfläche der Quecksilberkathode bis zur äussersten Grenze zu vergrössern. Er erreicht dies dadurch, dass er eine Reihe von vertikalen Kohlenanoden durch übereinanderliegende horizontale Tröge anbringt, die auf eine einheitliche Tiefe von ¹/₃ Zoll ausgehöhlt sind, welche Aushöhlungen Quecksilber aufnehmen und an den entgegengesetzten Enden durch Oeffnungen mit einander in Verbindung stehen, durch welche das beständig in den obersten Trog eingefüllte Quecksilber auf den darunter befindlichen tropfen und von dem untersten auf den Boden der Zelle gelangt, von da herausgenommen, von dem Natrium gereinigt und wieder zurückgegossen werden kann.

Um eine konstante Tiefe des Quecksilbers in den Trögen zu erhalten, ist jede Oeffnung von einer ¹/₈ Zoll betragenden Erhöhung umgeben.

Fig. 2 u. 3 stellen diese Konstruktion dar. A ist die aus Schiefer oder ähnlichem Gestein bestehende Zelle mit den zum Abdichten vor-

gesehenen Nuten B. K sind die Kathoden, L L die Einlass- und Ausslassrohre für die Chloridlosung, welche gleichzeitig zum Abführen des Chlors dienen, und H J die Einlassbezw. Auslassöffnungen für das Quecksilber. E E stellen die Stein- oder Schiefertroge für die flüssige Kathode dar, welche, wie oben beschrieben, ausgehöhlt und mit den Erhöhungen F u. G versehen sind, wie Fig. 3 zeigt.

Der Reinigungsapparat, der Kynaston im Januar dieses Jahr patentiert wurde, ist der Form nach im wesentlichen identisch mit dieser elektrolytischen Zelle, nur dass die Kohlen durch

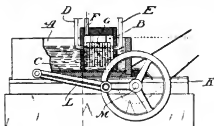


Fig. 4. Zelle von Kelly.

rechteckige Gefässe aus starkem Eisendrahtnetz ersetzt sind. Diese stehen mit dem Amalgam in den Trögen in leitender Verbindung, welche in diesem Falle als Anoden wirken, und bilden bekanntlich eine Voltazelle von beträchtlicher Energie.

Diese Konstruktion lässt eine bedeutende Vergrösserung der Kathodenoberfläche zu, doch sind die relativen Lagen der Elektroden derart, dass jeder von ihnen erhaltene Vorteil wiederum

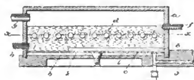


Fig. 5 und 6. Zelle von Anderson.

neutralisiert würde. Solche Ungleichheiten in der Stromdichte, wie sie aus der plötzlichen Abweichung von der einfachen Regel der Parallelschaltung folgen müssen, würde bei jedem Platierungs- oder Reinigungsprozess verhängnisvoll sein, und es hat nicht den Anschein, warum auf eine geeignete Stromverteilung über eine Quecksilberkathode weniger Sorgfalt verwendet werden sollte. Die Konstruktion ist überdies für die rasche Entfernung des frei gewordenen Chlors aus der Nachbarschaft der geladenen Kathode ungünstiger. In beiden Hinsichten scheint der Apparat recht ernsthafte Fehler zu besitzen.

In der Schüttelzelle des Castnertyps wird das Natrium, obwohl es ursprünglich auf die oberste Fläche der Quecksilberkathode niedergeschlagen ist, über den ganzen Metallkorper verteilt, weniger vielleicht durch einfache Diffusion, als durch die rollende Bewegung, welche durch den Strom des Quecksilbers aus der Zersetzungsnach der Oxydationskammer entsteht. Dies vergrössert die Zeitdauer, welche zur vollständigen Oxydation des Natriums in der letzten Kammer notwendig ist, und der Zweck des Kelly'schen Apparates ist, diese Vermischung des Amalgams

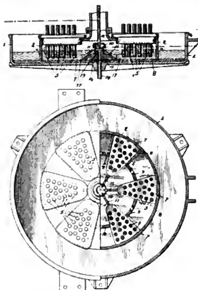


Fig. 7 und 8. Zelle von Rhodin.

und des Quecksilbers dadurch zu verhindern, dass das erstere als auf dem letzteren schwimmender Ueberzug bei Anwesenheit von Wasser übertragen wird.

Diese Zelle ist in Fig. 4 dargestellt. Dieselbe besteht aus einer stationären umgestülpten Glocke B, die von einem geeigneten (nicht gezeichneten) Rahmen getragen wird und einer Kohlenanode G, die Rohren D u. E zum Füllen und Entleeren der Chloridlosung und die Oeffnung F für das entweichende Chlor besitzt. Das umgebende Gefäss A ist auf einer horizontalen Gleithahn K montiert. Die hin- und hergehende Bewegung des Gefässes A erfolgt mittels des Rades M und der Zugstange L.

Die Quecksilberkathode C bedeckt den Boden des Gefässes und wirkt in der gewohnlichen Weise als Trennungsglied zwischen der Salzlosung in der Glocke B und dem Wasser in dem ausseren Gefass. Die langsame horizontale Bewegung des Gefässes trägt das Amalgam von der elektrolytischen Zelle nach der Combinierungs-Kammer bei geringster Storung.

Dieser Gedanke ist jedoch nicht neu. Die sich drehenden Zellen von Kellner & Rosenbaum erzielen dasselbe Ergebnis dem Wesen nach in derselben Weise. Der Unterschied besteht in der Veranderung der neuen Zelle mit dem folgerechten scharfen Anhalten am Ende eines jeden Hubes, namlich des schweren bewegenden Metalls und in gewissen nicht naher beschriebenen Vorteilen, die sich daraus ergeben.

Andersons Absicht besteht darin, die Wiederlosung des niedergeschlagenen Natriums durch den Elektrolyten in der Zersetzungskammer

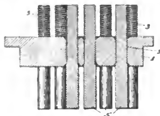


Fig. 9. Anoden der Rhodinzelle.

der Zelle auf ein Minimum zu beschränken, — eine Reaktion, die zur Bildung von Hypochloriten Veranlassung giebt und indirekt zur beträchtlichen Zerstorung der Kohlen und zur Verdünnung des Chlors durch Kohlendioxyd beitragt, wodurch sein Wert zur Herstellung des Bleichpulvers sehr vermindert wird.

Da er annahm, dass diese storende Oxydation des Natriums bewirkt wurde weniger durch den Hauptkorper des Elektrolyten, der über dem Quecksilber sich befindet, als durch den dunnen Ueberzug der Flüssigkeit zwischen der unteren Fläche des Metalles und dem Zellenboden herrührte, wandte er ein sehr durchgreifendes und originelles Mittel zur Beseitigung dieses Uebelstandes an. Fig. 5 u. 6 zeigen Andersons modifizierte Zelle in vertikalem und horizontalem Schnitt. Der Apparat ist eine geschlossene Zelle a mit Einlassoffnung f und Auslassoffnung h für den Elektrolyten, mit dem Gasabzugsrohr g. Die Anoden d werden quer eingesetzt. Die Quecksilberkathode c tritt bei j ein, fliesst um eine centrale Wand l und gelangt bei j' nach dem Reinigungsapparat. Die Neuheit liegt in dem Zellenboden, welcher aus der porosen Platte b, (vorzugsweise aus Rohrenthon, besteht, und an der Seite und in der Mitte mit Flanschen oder Vorsprüngen versehen ist, welche sich etwas unter die Fläche des Quecksilbers erheben. Diese hervorstehenden Teile der Platte sind durch zahlreiche vertikale Kanale R durchbohrt. Diese Konstrucktion bewirkt, dass der Elektrolyt durch diese Kanale und durch die porose Bodenplatte unter die untere Flache der Kathode treten kann und daher mit dieser Fläche eine elektrolytische Verbindung herstellt, die ausreicht, dem Losungsdruck des Natriums das Gegengewicht zu halten.

Jeder, der mit den Castnerschen Zellen vertraut ist, hat bemerkt, wie schnell die Platten unterhalb des Quecksilbers zerstört werden. Wenn man annimmt, dass dies zum grossen Teil durch die Bildung von Aetznatron durch Zwischenreaktion des im Quecksilber gelosten Natriums und der Feuchtigkeit, welche von den Bodenplatten absorbiert wird, und des darüberliegenden flüssigen Metalls geschieht, so würde es scheinen, dass das vorgeschlagene Mittel — den Strom nach der unteren Fläche des Quecksilbers zu leiten und dadurch die ganze Fläche zur Reduktion geeignet zu machen — als ein sehr wirksames sich erweisen würde.

Die Zelle, die von B. E. F. Rhodin erfunden und von ihm an die American Alkali Company, Camden N. J. abgetreten ist, ist von derselben Form, welche für die neue Anlage zu Sault Ste. Marie, Canada, benutzt wurde, und ist eine Modifikation der wohlbekannten von J. G. A. Rhodin, Manchester, England, erfundenen Zelle. Fig. 7. u. 8 zeigen die allgemeinen Formen des Apparates. 1 ist ein offener eiserner Behalter für die Quecksilberkathode und das zur Oxydation des Natriums erforderliche Wasser, und 2 eine innere drehbare Zelle aus glasiertem Thon, welche die Anoden 5 tragt und mit zu elektrolysierendem Natriumchlorid angefüllt ist. Die Anoden sind, wie Fig. 8 zeigt, in einer Anzahl von einander getrennten Abteilungen 7 radial angeordnet; jede Anode taucht in das Quecksilber und dient als Verbindungsglied zwischen Wasser und Salzlosung. Der Elektrolyt wird durch das centrale Rohr in das becherformige Gefäss eingeführt und gelangt von da durch radial angeordnete Rohren 11 direkt nach den Zonen 17 des stärksten Niederschlags unter die Anoden. Die entweichende Flussigkeit gelangt durch Oeffnungen 13 und 14 aus der Zelle.

Die ringformige Nute und Flansche 15 16 vervollständigen die Trennung zwischen den Flüssigkeiten im inneren und ausseren Gefasse.

Die Anoden, welche in Fig. 9 in grosserem Massstabe dargestellt sind, bestehen aus Blocken 1 aus Graphitkohle mit Graphitkohlenstange 5, deren untere Enden die wirksamen Anodenflachen bilden. Die Stangen sind in den Blocken mittels Gewinden eingeschraubt, um einerseits eine innige Berührung zu erzielen, andererseits die Moglichkeit zu haben, die Kohlen in der Längsrichtung verstellen zu konnen. Eine geringe Drehung der Glocke 2 bringt jeden Oberflachenteil des Quecksilbers abwechselnd unter die Anoden, wodurch dasselbe sich mit Natrium verbindet und zu seiner Reinigung mit Wasser in Verbindung kommt.

Diese Zelle ist das Gegenteil der Kynastonschen Zelle, welche für hohe Stromdichten geeignet

ist, um eine grosse Abscheidung pro Quecksilbereinheit zu erzielen. Die frühere Rhodinzelle hat dieses Ergebnis bereits erzielt, und die gegenwärtige modifizierte Konstruktion, wobei ein genügend konzentrierter Elektrolyt in den Zonen der grossten Reaktion gesichert wird, stellt ebenfalls eine weitere Verbesserung dar.

Die Elektrolyse von geschmolzenen Alkalichloriden. (Engineering, 18. 9. 42.)

Es ist seit langem bekannt, dass das aus der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid gewonnene Natrium bei zunehmender Temperatur sich vermindert, und da das Gemisch der Chloride von Natrium und Kalium bei einer bedeutend niederen Temperatur schmilzt, als jedes der beiden Salze besitzt, sind derartige Mischungen verwandt worden.

Wenn die beiden Salze in gleichem Verhältnis verwendet werden, und das Natriumchlorid nachher beständig wieder ersetzt wird, so ergiebt die Elektrolyse ein Natrium, das nicht mehr als 1 % Kalium enthält. Ein derartig beschaffenes Natrium ist für technische Zwecke vollkommen hinreichend. Bei der Untersuchung nach den Ursachen der Natriumverluste verwandte Arthur Fischer an der Technischen Hochschule zu Aachen einen Spezialschmelztiegel. Die beiden Elektroden tauchten direkt in das Salzgemisch, während die Salze durch den elektrischen Strom zum Schmelzen gebracht wurden. Man beobachtete, dass das Natrium nicht an der Kathode sich bildete, sondern an einem Punkte zwischen beiden Elektroden. Der Grund hierfür scheint der folgende zu sein:

Das Freiwerden des Chlors an der Anode ruft einen lebhaften Gegenstrom gegen die Anode in den unteren Schichten der geschmolzenen Masse hervor. Dieser Strom nimmt teilweise die Natrium-Partikel mit sich, — welche, wenn sie einmal zu kleinen Kügelchen sich vereinigt haben, sich nicht so leicht mit dem Chlor oder der Luft verbinden, wie man fürchten konnte, — so dass sie bei Entstehen am unteren Ende der Kathode in einer Kurve abgelenkt werden, und in den Schichten an der Oberfläche zur Kathode zurückzukehren scheinen, so dass man glauben könnte, sie kämen eher von der Anode als von der Kathode.

Um diese Abweichung der Natriumpartikel zu verhindern, umgab Fischer die Kathode mit einer Kappe, die einem Hut ähnlich sah, dessen Rand ein Kühlrohr bildete. Das geschmolzene Salz erstarrt an diesem Ringe und das Freiwerden des Natriums bleibt auf den inneren Raum des Hutes beschränkt. Die ganze Masse neigt indessen zu erstarren.

Wenn aber die Krusten des wiedererstarrten Salzes begonnen hatten, aufzuspalten und sich abzuschälen, wurde das Kupferrohr an Stellen gegenüber der Anode durchfressen, wobei das Kupfer augenscheinlich die Rolle einer zwischengeschalteten Elektrode spielte, an der das Natrium erschien. Daher schien eine Isolation der Kathode am Platz; doch giebt es nun wenige Isolatoren, die in geschmolzenen Salzen brauchbar sind. Hierzu gehort Marmor. Es wurden Marmorplatten in verschiedenen Arten verwandt. Endlich wurden die beiden Elektroden horizontal in einer eisernen Büchse angeordnet, durch welche ein Kühlgefäss aus Marmor hindurchging, das ein wenig in die Masse tauchte und letztere kühlte, aber nicht zum Erstarren bringen konnte. Die Anode war eine Kohlenstange; die Kathode ein hohles eisernes Rohr, durch welches das auf dem Salz schwimmende Natrium hindurchfloss.

Diese Anordnung verhinderte die Bildung der zerstorenden Gegenstrome und infolgedessen die Natriumverluste.

Da aber das Natrium sich auf der Oberfläche ausbreitet, wird die Dichtigkeit des Stromes vermindert und damit die Heizkraft derselben. Das Resultat ist, dass das geschmolzene Salz dickflüssig und der elektrische Strom mehr und mehr auf die Nachbarschaft der Anode beschränkt wird. Eine schnelle Entfernung des Natriums ist daher vorzusehen, und Fischer scheint bei dieser Losung sehr erfolgreich gewesen zu sein. R.

Ein neues Cadmium-Normalelement. Henry Tinsley (»Electrician«, London, u. Ztschr. f. El. Wien. 1902, 5).

Die negative Elektrode dieser neuen Form eines Normalelements besteht (Fig. 10) aus Cadmiumamalgam, in welches ein in eine Glasrohre eingeschmolzener Platindraht taucht; hierauf wird

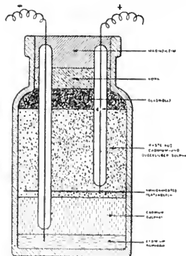


Fig. 10.

eine Schichte von Cadmiumsulfat aufgetragen und dann das Gefäss mit einer Mischung von Cadmium- und Quecksilbersulfat in Form von kleinen Krystallen gefüllt. In dieses Gemenge taucht ein dünnes, amalgamiertes Platinplättchen,

an welches ein dünner Platindraht, der zur positiven Elektrode führt, angeschmolzen ist. Das Gefäss wird durch eine Schichte Glaswolle und einen Korkstöpsel verschlossen, und als Schutz gegen das Eindringen der Feuchtigkeit mit Marineleim verkittet.

Eine der wichtigsten Anforderungen, welche an Normalelemente gestellt werden, ist die, dass das Element zu jeder Zeit leicht reproduzierbar ist und eine dauernde Konstanz der E. M. K. zeigt, unabhängig von den dabei verwendeten Materialien. Dies scheint bei dem Elemente von Tinsley der Fall zu sein, denn er weist nach, dass die E. M. K. einer grossen Zahl von zu verschiedenen Zeiten hergestellten Elementen, für welche das Material aus verschiedenen Bezugs-Quellen beschaffen wurde, zwischen 1,0190 und 1,0192 V. schwankt.

Tinsley schreibt dies dem Umstande zu, dass als Elektroden durchwegs Platin gewählt

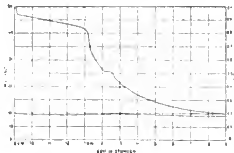


Fig. 11.

wurde und somit jene sekundaren und lokalen Erscheinungen entfallen, welche an der Lötstelle zweier verschiedener Materialien unter dem Einflusse der Salze auftreten.

Um den Verlauf der E. M. K. des Elementes bei der Entladung zu verfolgen, bediente sich Tinsley des Callendar'schen Potentiometers. Das Element wird dabei durch einen Widerstand von 520 Ohm entladen und von den Enden eines Teiles des Widerstandes eine Spannung von 50 Millivolts abgenommen und der Messung unterzogen.

Wie die Kurve (Fig. 11) zeigt, fallt die E. M. K. des Elementes sofort, nachdem der Stromkreis geschlossen worden ist, um nahezu 7 % ab, woraus sich der Strom zu 1,8 Milliampère und der innere Widerstand des Elementes zu angenähert 40 Ohm ergiebt. Während der folgenden vier Stunden nimmt die Spannung allmählich ab, so dass das Element im Mittel einen Strom von 1,6 Milliampère liefert. Von dort an fällt die Spannung rasch ab und erreicht nach 12 stündiger Entladung einen konstanten Wert; im selben Verhaltnis nimmt der innere Widerstand der Zelle zu. Die Ursache für diese Widerstandszunahme ist in dem Ansetzen von Wasserstoffbläschen an die Elektroden zu suchen, erschüttert man das Element, indem man etwa an den Apparattisch anstosst, so fallen die Bläschen ab, perlen in die Höhe, und der innere Widerstand des Elementes sinkt: Dies kommt in der Kurve durch die Abflachung nach der fünften Entladungsstunde zum Ausdruck. Man kann daraus entnehmen, dass die Art und Weise der Behandlung von grossem Einfluss auf den Zustand der Zelle bleibt.

Aus den Versuchen, welche Tinsley an einer grossen Zahl von solchen Normalelementen vorgenommen hat, schliesst er, dass, wenn die Zelle einmal so lange und mit so starken Strömen entladen worden ist — was in der praktischen Verwendung fast nie eintreten wird — dass ihre Spannung unterhalb des Kniees der Kurve sinkt, sie nicht so leicht wieder ihre ursprüngliche Spannung annimmt. Die Zelle muss dann durch eine neue Flüssigkeit regeneriert werden.

A.

Formationsverfahren für Sammler. (Elektrot. Rundschau. 1902. S. 87.)

Dieses neue Verfahren der Sächsischen Akkumulatorenwerke, Aktien - Gesellschaft in Dresden besteht im wesentlichen darin, dass die metallische Bleiplatte zunächst in bekannter Weise als Anode in verdünnter Schwefelsaure formiert wird, wobei sich auf der Oberfläche der Platte durch die Einwirkung der Elektrolyse eine Schicht von Bleisuperoxyd bildet, welche sich durch braune Färbung kenntlich macht. Darauf wird die mit der Bleisuperoxydschicht überzogene braune Platte mit reinem Wasser sorgfältig gewaschen und in ein Bad eingetaucht, welches aus mit reinem Wasser stark verdünnter Salpetersäure besteht. Die Platte wird darin solange belassen, bis die braune Färbung, welche von dem Bleisuperoxyd herrührt, einer grauen Farbung gewichen ist. Darauf wird die Platte aus dem Bade herausgenommen, gewaschen und von neuem als Anode in verdünnter Schwefelsaure der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt (formiert). Durch die erneute Einwirkung des elektrischen Stromes wird auf der Oberfläche der Platte wieder eine braune Bleisuperoxydschicht gebildet. Nachdem die Einwirkung des Stromes lange genug gedauert hat, wird die Platte wieder gewaschen und darauf in ein frisch bereitetes Bad und mit einer geringen Menge Salpetersaure angesäuertem Wasser getaucht, bis die braune Färbung der Platte verschwunden ist, worauf zweckmässig nach sorgfältigem Auswaschen von neuem formiert wird.

Die abwechselnde Einwirkung des elektrischen Stromes und Behandlung mit einem schwach salpetersauren Wasserbade wird so lange wiederholt, bis die verlangte Kapazität der Platte erzielt ist. Durch dieses Verfahren wird ganz erheblich an Zeit gespart, da das Entladen der Platten bei der Formation in Wegfall kommt. Ausserdem werden nach dem Verfahren Platten von grosser Kapazitat erhalten, was man sich daraus erklären kann, dass durch die eigenartige Behandlung mit der schwach salpetersauren Losung die

Formation tiefer in die Bleiplatten eindringt und dass eine dickere, gleichzeitig jedoch poröse, wirksame Schicht auf den Bleiplatten erzielt wird.

Der Zusatz von Salpetersäure zu dem Wasserbade darf verhältnismässig nur gering sein; es muss ungefähr diejenige Menge Salpetersäure zugesetzt werden, welche gerade notwendig ist, um die Bleisuperoxydschicht umzuwandeln. 1,5% Salpetersäure enthaltendes Wasserbad hat sich hierzu als ausreichend erwiesen, während ein erheblich höherer Salpetersäuregehalt die nachherige Formierung beeinträchtigt. Nach der Behandlung mit dem salpetersauren Bade ist es zweckmässig, die Platten noch zu waschen, was aber nicht unbedingt notwendig ist, weil bei der starken Verdünnung der Salpetersäure nur verschwindend geringe Spuren von der Säure an der porösen Oberfläche der Platten zurückbleiben können.

Elektrolytische Herstellung von Metallpapier. (Electrical World and Engineer u. Met.-Arb. 1902. 8, 170.)

Es ist jetzt ungefähr 35 Jahre her, seit sich zwischen englischen Fabrikanten ein scharfer Wettstreit über die Herstellung eines möglichst grossen und dünnen Eisenblechs erhob, der seinen Höhepunkt erreichte, als die Hope Co. ein Blech herstellte, dass bei einer Flächengrösse von 1425 qcm nur 11,529 g wog, also ca. 8 mg auf 1 qcm, und etwa den vierten Teil so dünn war, als das feinste Seidenpapier. Bald darauf erfand (1873) Wood eine elektrolytische Methode für die Herstellung von Folien durch Niederschlag eines Metalls auf einer Grundfläche, von der es sich abziehen lässt. Hierdurch konnten natürlich weit dünnere Plättchen als durch Hämmern oder Walzen geliefert werden, und es ist inzwischen sogar gelungen, Goldplättchen von weniger als 0,00015 mm Dicke zu erzeugen. Zu diesem Zwecke wurde durch Walzen ein Kupferplättchen von 1/100 mm Dicke hergestellt und darauf, nachdem es sorgfältig gereinigt und poliert war, ein dünner Goldfilm galvanisch niedergeschlagen. Indem man das Plättchen, mit der Kupferseite nach unten, einige Tage auf verdünnter Salpetersäure schwimmen liess, wurde das Kupfer gelöst, so dass der Goldfilm übrig blieb, der alsdann auf Glas aufgetragen und getrocknet wurde.

Derartige Films bieten freilich nur ein wissenschaftliches Interesse. Aber stärkere galvanische Niederschläge finden neuerdings namentlich als Folie für Papier mannigfache Verwendung. Von grosser Bedeutung ist in dieser Hinsicht ein Verfahren, welches, wie wir bereits berichteten, von Carl Endruweit in Berlin zur Herstellung von Metallpapier angegeben worden ist.

Ein endloses Metallband bewegt sich über eine rotierende Polierwalze weg und geht dann über einen Behälter mit einer verdünnten Lösung von Kaliumtrisulfid, womit die polierte Fläche des Bandes mittelst einer zilindrischen Bürste befeuchtet wird. Dadurch bildet sich auf der Oberfläche des Bandes eine Sulfidschicht, welche, obgleich für das Auge nicht wahrnehmbar, doch genügt, um ein zu festes Anhaften des späterhin darauf niedergeschlagenen Metalls zu verhindern. Nachdem es abgewischt und gespült ist, taucht das Band zunächst in ein Bad, wo es über der Sulfidschicht, einen feinen Nickelüberzug erhält, und dann in ein zweites Bad, in welchem dieses durch einen stärkeren Niederschlag von Kupfer verstärkt wird. Nachdem der Kupfer-Ueberzug gebürstet und gespült ist, wird darauf eine gleichmässige Leimschicht aufgebracht und über dieser von einer Rolle ein Papierstreifen. Band, Niederschlag und Papier gehen dann zusammen durch Gummipresswalzen und eine Trockenkammer. Durch diesen Prozess haftet der galvanische Niederschlag weit fester auf dem Papier als auf dem Metallbande, so dass das fertige Metallpapier leicht abgezogen werden kann, während das Metallband wieder zu der Polierrolle geführt wird, um denselben Prozess durchzumachen.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass derartige Papiere sich für die verschiedensten industriellen Zwecke bereits sehr gut eingebürgert haben, so z. B., was besonders unsere Leser interessieren wird, u. a. auch zur Herstellung von Dynamobürsten.

Elektrizität und Pflanzenwachstum. Heber. (Elektrot. Anz. 1902. 16, 474.)

Ein interessantes Kapitel schlug Verf. an, als er im Kreise der Elektrotechnischen Gesellschaft über das obige Thema sprach. Redner hatte diesen Vorgang selbst experimentell erprobt und teilte darauf hin, nachdem er in seiner Einleitung auf praktische Anwendung hingewiesen und flüchtig den Zusammenhang von Entladungsvorgängen bei Gewittern auf die Vegetationsentwickelung berührt, die von ihm gemachten Erfahrungen mit. Die gewonnenen Resultate sind teils negativer, teils positiver Art, vorwiegend indessen positiver Art gewesen. Es entsprang dies daraus, dass die Ausnutzung der Elektrizität zur Pflanzenkultur sich selbstverständlich erst in den allerbescheidensten tastenden Versuchen bewegen kann. Dass eine zukünftige Verwendung der elektrischen Ströme in Feld und Garten nicht ausgeschlossen erscheint, lehrten die vom Vortragenden gewonnenen Erfahrungen im Gebiete der »Elektrokultur«. Um die elektrische Energie für letztere auszunutzen, bedarf es nach Redners Ansicht entweder sehr hoch gespannter oder niedriger konstanter Ströme. Versuchsfelder, die man mit einem Drahtsystem überzog und 6 bis 8 Stunden täglich morgens und abends der Einwirkung elektrischer Energie aussetzte, ergaben unter dem Einfluss eines solchen elektrischen Hochspannungsfeldes ein rascheres Wachstum, ein schnelleres Reifen und einen grösseren Zuckergehalt der verwendeten Nutzpflanzen, wie beispielsweise Lupinen, Mairüben, Weizen, Karotten, Erbsen etc. Die Zufuhr elektrischer Energie nach der Aussaat übt keine

grosse Wirkung aus, erst nach 8 bis 14 Tagen ist bei einem Vergleich mit den Kontrollbeeten ein deutlicher Unterschied sowohl in der Blätterbildung, als in der Wurzelbildung zu beobachten. Die hierbei das Pflanzenwachstum beeinflussenden Vorgänge sind, wie man annimmt, Zersetzungsvorgange, also elektrochemischer Natur; auch versucht man sie mit der Wärmeentwickelung des elektrischen Stromes in Verbindung zu bringen. Gleich günstig haben sich die Experimente des Vortragenden bei der Topfkultur erwiesen, wo dauernd schwache Ströme auf einen günstigen Boden einwirkend, wesentlich das Wachstum der Pflanzen belebten. Die zur Veranschaulichung des Gesagten ausgestellten Photographien waren ein bedeutsames Zeugnis dafür. Redner gab am Schlusse seines mit grossem Interesse aufgenommenen Vortrages der Hoffnung Ausdruck, dass die Praxis recht bald den Weg betreten möchte, den die Theorie der Elektrokultur gewiesen.

Elektrolytische Zinkgewinnung. (Kraft und Licht, Düsseldorf. 1901. 27, 257.)

Bei der bisherigen Ausführungsweise der elektrolytischen Zinkextraktion tritt eine ungleichmässige Verteilung der Stromdichte auf die Kathode derart ein, dass dieselbe an den Randpartien eine grossere Stromdichte empfängt, als in der Mittelpartie. Infolgedessen stellt sich am Rande eine kräftige Niederschlagsarbeit ein, und der Niederschlag wächst als Zacken in die Lauge hinein. Der Grund für diese ungleichmässige Verteilung der Stromdichte ist darin zu suchen, dass man beiden Elektrodenarten die gleiche Grosse erteilt, wodurch sich an den Randpartien der Kathode ein geringerer Laugenwiderstand als an der Mittelpartie ergiebt. Um den Laugenwiderstand am Rande der Kathode so zu steigern, dass hier möglichst die gleiche Stromdichte wie auf der Mittelpartie sich einstellt, wird bei der Zinkextraktion durch Elektrolyse nach dem neuen Verfahren von G. Eschelmann in St. Petersburg, abweichend von der üblichen Anordnung, die Kathode grosser als die Anode gestaltet und so zu letzterer angeordnet, dass sie dieselbe möglichst allseitig überragt. Infolge des so hergestellten grosseren Abstandes der randlichen Kathodenpartie von dem Rande der Anode ergiebt sich eine entsprechende Steigerung des Laugenwiderstandes und hierdurch eine gleichmässige Verteilung der Stromdichte auf die Kathode.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrisches Wasserfilter. — William Luther Teter und John Allen Heany in Philadelphia. — D. R. P. 122018.

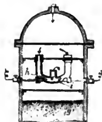


Fig. 12.

Das Wasser wird, bevor es auf das Filterbett *g* gelangt, durch ein dreischenkliges Rohr *e* mit Elektroden *h* und *i* geteilet, in welchem vermöge des an der Gabelung des Rohres einwirkenden elektrischen Stromes infolge der dort entstehenden Stauung und Wirbelbewegung des Wassers eine vollständige Vernichtung der Bakterien erzielt wird.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Walther Loh in Bonn. — D. R. P. 122046. Zusatz zum Patente 116467.

Die bisher in schwefelsaurer Losung ausgeführte elektrolytische Reduktion des Azoxybenzols zu Benzidin lässt sich wesentlich verbessern, wenn dieselbe in salzsaurer Losung bei Gegenwart einer Zinnkathode oder bei Benutzung einer unangreifbaren Kathode unter Zusatz von Zinnchlorür ausgeführt wird.

Schutzhülle aus Torf für Sammlerelektroden. Christian Petersen Kjaer in Zehdenick. — D. R. P. 122146.

Torffaser wird zu lockerer Wolle verarbeitet und nach Entfernung von Torfmoos, Staub und körnigen Fremdkörpern einer unvollkommenen Verkohlung in 40 procent. Schwefelsäure unterworfen. Sodann wird die Schwefelsäure mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und die auf diese Weise erhaltene Torffaserkohle getrocknet, gewalkt und darauf während längerer Zeit unter hohem Druck zwischen beheizten Platten zusammengepresst. Vor dem Einbau werden schliesslich die Platten bezw. Schutzhüllen wieder in Schwefelsäure aufgeweicht, wodurch sie aufquellen und elastisch werden.

Elektrischer Sammler, in welchem die Elektroden elastisch aufgehängt sind. — Carl Stoll in Dresden-N. — D. R. P. 122147.

Die Elektroden hängen in elastischen Ringen oder Bändern aus nicht leitendem Stoff, z. B. Gummi. Letztere umgeben die Elektroden und sind mit ihren oberen Enden durch Oeffnungen des Gefässdeckels hindurchgezogen, in denen sie durch Vorsteckstifte gehalten werden. Benachbarte Elektroden werden durch eine ungleiche Anzahl von Gummibändern gehalten, so dass die Bänder der einen Elektrode zwischen die der anderen fallen und ein nahes Heranrücken der Elektroden an einander gestatten.

Elektrischer Sammler mit dicht über einander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden. — Pascal Marino in Brüssel. — D. R. P. 122148. Zusatz zum Patente 121340.

Die hohlen Zylinder aus Holzkohle, welche bei dem Sammler des Hauptpatents den Elektrodenstapel durchsiehen und den Abzug der Gase, sowie das Eindringen des Elektrolyten in den Elektrodenstapel erleichtern, sind durch volle Zylinder oder Prismen aus Holzkohle ersetzt.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenelektroden für galvanische Primär- und Sekundärelemente. — Johann Singenhöl in Goggingen b. Augsburg. — D. R. P. 122269.

Die in die gewünschte Form gebrachte verkokte Steinkohle wird in ein Säurebad gesetzt um die in ihr enthaltenen fremden Stoffe zu entfernen. Sodann wird die Kohle in noch feuchtem Zustande in Salmiakpulver gewälzt oder damit bestreut und darauf behufs Einziehens des Salmiaks in die Poren der Kohle über schwachem Feuer getrocknet. Durch diese Behandlung werden die Poren der Kohle geschlossen und das Eindringen von Luft, Feuchtigkeit und Staub in dieselben verhindert. Ferner gestaltet sich nach dem Einsetzen solcher mit Salmiak imprägnierter Kohlen in den Elektrolyten die Stromentwickelung von Anfang an gleichmässiger, als bei anderen Verfahren.

Regenerierbares Zink-Kohle-Element. — Alexis Turnikoff und Graf Anatole v. Nesselrode in Maratow, Russland. — D. R. P. 122270.

Die Kohlenelektrode ist von einem durch ein Gewebe zusammengehaltenen Depolarisator umgeben, der aus einem Gemisch von Graphit und einem Permanganat besteht und mit einer Lösung getränkt ist, die aus Kaliumchlorat und Formaldehyd sich zusammensetzt.

Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden. — Charles Albert Keller in Paris. — D. R. P. 122271.

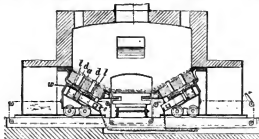


Fig. 13.

Die muldenförmige Ofensohle wird zum Teil von den Elektroden gebildet, die behufs Regelung der Spannung oder Herausnahme des Schmelzgutes seitlich verschoben werden können. Jede der Elektroden besteht aus einer Anzahl von Kohlenstäben *d*, die lose auf Kohlenblöcken *l* lagern. Letztere sind in den Wagenkasten *w* eingebaut, der durch ein Gewölbe *a* in einen unteren und oberen Teil zerfällt. Durch das Gewölbe *a* ragen die Kohlenblöcke *l* mit ihrem oberen Ende hindurch, während sie an ihrem unteren Ende mit den Stromzuleitungs- bezw. Stromableitungsstreifen *e* verbunden sind. Der Raum zwischen den Kohlenstäben *d* ist mit Kohlenpulver ausgefüllt. Wenn das Schmelzgut im erstarrten Zustande aus dem Ofen entfernt wird, können sich die Kohlenstäbe *d* von den Kohlenblöcken *l* leicht loslösen, so dass die Entleerung des erstarrten Gutes schnell stattfinden kann.

Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Frederic de Mare in Brüssel. — D. R. P. 122295.

Der die Anode bildende Platindraht des Wehneltschen Stromunterbrechers ist in einem Glasröhrchen verschiebbar, der in seinem unteren Teile mit einem eingeschmolzenen Platinröhrchen ausgefüttert ist. Diese Anordnung hat den Zweck, unter Verteilung der Wärme dem Platindraht und dem Glasröhrchen freie Ausdehnung zu gestatten, und den Bruch des letzteren zu verhüten.

Verfahren zur Erzeugung leicht abhebbarer galvanischer Niederschläge. — Léon Bourdillon in Marseille. — D. R. P. 122545.

Das Verfahren besteht darin, dass die Kathode sogleich bei ihrem Eintauchen in das Bad einem Strom von hoher Intensität und eben solcher Spannung für kurze Zeit ausgesetzt wird. Hierdurch beschlägt die Oberfläche der Matrize mit einer ungemein zarten, feinkörnigen Schicht des niederzuschlagenden Metalles. Wird alsdann die Stromdichte der jeweilig niederzuschlagenden Metallschicht entsprechend herabgesetzt, dann erhält man Niederschläge von überaus glatter und der Matrize getreu nachgebildeter Oberfläche, welche sich von der letzteren mühelos und ohne jede Verletzung des erzeugten Gegenstandes oder der Unterlagen ablösen lassen.

Verfahren zur Herstellung verzierter Blei- oder galvanischer Verglasungen. — Ignaz von der Forst und Paul von der Forst in Münster i. W. D. R. P. 122661.

Zur Herstellung verzierter Blei- oder galvanischer Verglasungen werden sämtliche Bleisprossen mit übergreifenden Metallwulsten von lebhafter Farbe überdeckt, um der Verglasung grössere Haltbarkeit und schönes Aussehen zu geben. Die Metallwulste werden erst nach Fertigstellung der Rohverglasung auf die Bleistege aufgelötet.

Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorplatten. Axel Poetzold in Kopenhagen. — D. R. P. 122884.

Ein Bleigitter wird mit einer Mischung von Bleiglätte und Mennige, die mit einer Lösung von Catechu und Wollrat in Glycerin angerührt ist, ausgefüllt und sodann einer starken Pressung unterworfen.

ALLGEMEINES.

An der **Grossherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt** finden im Sommersemester 1902 folgende Vorlesungen and Uebungen über Chemie, einschliesslich Elektrochemie, statt: Anorganische Experimental-Chemie, Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel, 6 St. — Chemisches Praktikum, derselbe in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Finger, Prof. Dr. Kolb, Dr. Heyl und Dr. Keppeler*). — Elektrochemie, Prof. Dr. Dieffenbach, 2 Std. — Chemische Technologie, derselbe, 2 St. — Metallurgie, derselbe, 2 St. — Elektrochemisches Colloquium, derselbe in Gemeinschaft mit Dr. Neumann, 1 St. — Chemisches Praktikum für Elektrotechniker, dieselben*). — Elektrochemisches Praktikum, dieselben*). — Chemisch-technisches Praktikum, dieselben*). — Ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie, Prof. Dr. Finger, 2 St. — Theerfarbstoffe, derselbe, 4 St. — Praktikum im Farbstofflaboratorium, derselbe. — Analytische Chemie I, Prof. Dr. Kolb, 2 St. — Methoden der organischen Analyse, derselbe, 2 St. — Colloquium über anorganische Chemie, derselbe, 1 St. — Chemisch-technische Untersuchung der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände, Privatdozent Prof. Dr. Sonne, 1 St. — Chemisch-technisches Kolloquium, derselbe, 1 St. — Elemente der organischen und Agrikulturchemie, Privatdozent Dr. Heyl, 3 St. — Pharmaceutische Chemie, derselbe, 2 St. — Ausmittelung der Gifte, derselbe, 1 St. — Untersuchen von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, Dr. Weller, 8 St. — Die Nutzmetalle, Privatdozent Dr. Neumann, 1 St. — Hüttenmännische Probierkunst, derselbe, 2 St. Vortrag und Uebungen. — Elektroanalyse, derselbe, 1 St. — Theoretische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Vaubel, 2 St. — Uebungen zur theoretischen Chemie, derselbe, 3 St. — Stöchiometrische Berechnungen, derselbe, 1 St. — Physikalische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Rudolphi, 2 St. — Physikalisch-chemisches Colloquium, derselbe, alle 14 Tage $1\frac{1}{2}$ St. — Physikalisch-chemische Uebungen und Arbeiten, derselbe, Zeit nach Vereinbarung. — Geologie, Geh. Oberbergrat Prof. Dr. Lepsius, 2 St. — Mineralogisches und geologisches Praktikum, derselbe, 2 St.

Metallische Niederschläge auf keramische Gegenstände. Um metallische Niederschläge auf Porzellan etc. auf galvanischem Wege zu erzeugen, ist es nach »Kraft und Licht, Düsseldorf« erforderlich, dass man zunächst einen leitenden Ueberzug aufträgt, der derart beschaffen sein muss, dass er das Anhaften der Metalldecke nicht beeinträchtigt. Nach Hansen benutzt man zu diesem Zwecke eine Lösung von Gold oder Platin in Aether, der soviel von einer Lösung von Schwefel in Paraffinol zugesetzt wird, bis das Ganze nach leichter Erwärmung bequem mit dem Pinsel aufgetragen werden kann. Das mit dem Ueberzug versehene Arbeitsstück wird hierauf in einem Muffelofen mässig erhitzt, bis der Schwefel und das Chlor vollständig verflüchtet sind. Das übrig bleibende Gold bezw. Platin haftet dann fest auf der Oberfläche des Glases bezw. Porzellans, und der Gegenstand kann in ein gewöhnliches galvanoplastisches Bad eingehängt werden. Zur Erzeugung eines Kupfer-Ueberzuges muss das Bad aus 2 Gew.-T. Kupfersulfat and 3 Gew.-T. destill. Wasser bestehen. Zur Versilberung löst man 17 T. salpetersaures Silber und 13 T. Cyankalium in 300 T. Wasser. Für die Vergoldung endlich löst man 7 T. Gold in Königswasser und fällt es mit Ammoniak aus. Der abfiltrierte, noch feuchte Niederschlag wird in eine heisse Lösung von 9 T. Cyankalium und 90 T. Wasser geschüttet. Eine Mischung von 10 T. der Goldlösung mit 1 T. der Silberlösung giebt eine helle Goldfarbe, während der Zusatz einer gleichen Menge der Kupferlösung eine rote Goldfarbe auf dem Arbeitsstück erzeugt.

*) Das Laboratorium ist an allen Wochentagen (ausgenommen Samstag) vormittags 8–12 und nachmittags 2–5 Uhr geöffnet.

Riesendynamos. Im Gegensatz zu der auf unserem Erdteile herrschenden Geschäftsstille scheint sich Amerika z. Z. auf elektrischem Gebiete in einer Hochkonjunktur zu befinden, welche sich namentlich in der Beschäftigung der Grossfirmen äussert, welche Maschineneinheiten von grösster Leistung herzustellen imstande sind und in diesem Geschäftszweige selbstverständlich nur mit verhältnismässig geringer Konkurrenz zu rechnen haben. Es scheint, dass, wie die Zeitschrift »Kraft und Licht«, Düsseldorf, mitteilt, die Elektrizität sowohl zur wirtschaftlichen Aufschliessung einzelner Landstriche als auch zur Lösung brennender Verkehrsfragen in hervorragendem Masse herbeigezogen wird, und herrscht die Tendenz eines einheitlichen Betriebes stärker denn je. Ein lehrreiches Beispiel liefert der Besuch der Pittsburgar Fabrik der Westinghouse Electric & Manufacturing Company, welcher von einem Fachmann in der amerikanischen Fachzeitschrift »Electrical World and Engineer« vom 11. Mai d. J. beschrieben wird und aus welchem wir nachstehend einen kurzen Auszug bringen. Die Gesellschaft beschäftigt in ihrem Pittsburger Werke etwa 7000 Arbeiter. Die Haupthalle für den Maschinenbau hat bei einer Ausdehnung von 400 × 250 m eine Höhe von 24,5 m, welche gleichwohl hinsichtlich des vom Laufkran bedienten Raumes für verschiedene grosse Maschinen nicht ausreicht. Dies wird begreiflich bei der Grösse der nachgenannten, derzeit in Arbeit stehenden Maschinen. In Arbeit sind: 2 Stück 5000 PS.-Drehstrommaschinen für die Shawinigin Water & Carbide Company, 15 Drahstrommaschinen von gleicher Leistung für die St. Lawrence Pover Company. Der grösste Auftrag stammt von der Manhattan-Hochbahn in New York; derselbe umfasst: 8 Drehstromgeneratoren von je 7500 PS. für 11000 Volt Spannung, 26 Stück rotierende Stromwandler von 2000 PS. Leistung und 78 statistische Transformatoren von je 700 PS. Der Ständer der erstgenannten Maschinen wird aus 6 verschiedenen Gussteilen zusammengesetzt, deren grösster 40000 kg wiegt. Der Wert dieses Auftrages beläuft sich ungefähr auf 21000000 M. Ferner ein Auftrag von der Kings County Traction Company auf 2 Drehstrom-Dynamomaschinen von 4000 PS., von der New Yorker Gas- und Elektrizitäts-Gesellschaft von 10 Maschinen à 1500, 5 à 750 PS. and 42 Transformatoren mit Leistungen zwischen 600—150 PS. Die Union Traction Company in Philadalphia bestellte 7 Strassenbahngeneratoren von 2200 PS., 5 à 1100 und 2500 komplette elektrische Ausrüstungen für Strassenbahnwagen. — Die Scranton Railway Co. bestellte einen Strassenbahn-Generator von 1500 PS. und ca. 240 Motorwagenausrüstungen. Die Detroit United Railway einen solchen von 2200 PS. and eine Drehstrommaschine von 1500 PS. — Ein Auftrag der Brooklyner Hochbahn umfasst 4 Drehstrommaschinen von je 4000 PS., 3 Strassenbahndynamos von je 4000 PS., 126 elektrische Ausrüstungen für die Hochbahnwagen mit je 2 Motoren von 150 PS., 1700 Ausrüstungen für Motorwagen mit Motoren von 55 PS., 11 Stück rotierende Drehstrom-Gleichstrom-Umformer von 1500 PS. und 5 Stück von 700 PS and 42 Transformatoren mit Leistungen zwischen 300 und 600 PS. — Die Bostoner Hochbahn gab 3 Gleichstrom-Dynamomaschinen von 4000 PS. and 200 doppelte Wagenausrüstungen mit Motoren von 250 PS. und 2500 Motorwagenausrüstungen von verschiedenen Leistungen in Auftrag. Daneben sind zahlreiche, in Bezug auf diese Einheiten klein zu nennende Maschinen in Auftrag, der-

unter allein für Bahnzwecke z. Z. mehr als 8000 elektrische Motorwagenausrüstungen. Für die Bearbeitung dieser Riesenmaschinen hat sich ein neues System herausgebildet. Da nämlich die Werkzeugmaschinen um vieles leichter sind als die zu bearbeitenden Riesentrumme, so werden die ersteren tragbar eingerichtet, nach dem Werkstück hingebracht, um nicht die letzteren durch die Werkstatt bewegen zu müssen. Obwohl diese Grösseneinheiten auf jeden, der Gelegenheit hatte, auf einer Weltausstellung oder in einer Zentrale eine Maschine von 3—4000 PS. zu sehen — grössere werden derzeit in Europa noch nicht gebaut — einen gewissen Eindruck nicht verfehlen werden, so wird man doch im allgemeinen geneigt sein, die Gesamtleistung, die aus den einzelnen Ziffern hervorgeht, eher so unter- als zu überschätzen. Es mag daher zur Klarstellung ein Vergleich herbeigezogen werden: Im Jahre 1900 betrug laut einer in der »Elektrotechnischen Zeitschrift« veröffentlichten Statistik die Gesamtleistung aller in den Elektrizitätswerken Deutschlands aufgestellten Betriebsmaschinen ca. 260000 PS. Summiert man die Leistungen der vorstehenden, in den Werkstätten Pittsburg East der Westinghouse Electric & Manufacturing Company im Bau befindlichen Maschinen, so kommt man für Generatoren und Transformatoren auf eine Gesamtleistung von 362000 PS. ausschliesslich der gleichfalls aufgeführten Strassenbahnmotore. Würden somit sämtlich genannte Maschinen zur Hervorbringung des elektrischen Stromes dienen, so wäre man mit denselben imstande, sämtliche öffentlichen Elektrizitätswerke Deutschlands so versorgen, und es würde noch ein Rest bleiben, mit welchem man etwa die Elektrizitätswerke Oesterreich-Ungarns vollständig und reichlich mit Stromerzeugungsmaschinen versehen könnte. r.

Die Elektrolyse in der Medizin. In einer der letzten Sitzungen der freien Chirurgen-Vereinigung (Vorsitzender Geh. Rat Prof. E. v. Bergmann) erregte ein Vortrag von Dr. Karl Baur, z. Z. Assistenzarzt Bergmann's in der kgl. Klinik in der Ziegelstrasse, das lebhafteste Interesse der anwesenden Aerzteschaft. Es handelte sich dabei um erste Mitteilungen über seine neue Methode, Blutvergiftungen auf elektrolytischem Wege unschädlich zu machen, deren Eintritt seither manchmal Amputationen erforderte, wenn das Leben der Patienten gerettet werden sollte. Die Heilung der schweren Fälle von Blutvergiftung erschien nach den Untersuchungen der neuesten Zeit besonders dadurch erschwert, dass lebendige Mikro-Organismen in grosser Menge im Blut der Kranken kreisen. Durch zahlreiche Tier-Experimente, die Dr. Baur in neuerer Zeit vorgenommen hat, ist aber der Nachweis erbracht worden, dass die Rolle dieser im Blute kreisenden Bakterien viel geringfügiger ist, als man bisher annahm, dass vielmehr die schweren, häufig zum Tode führenden Vergiftungs-Erscheinungen nur bedingt sind durch die Aufnahme der am Orte der ersten Infektion gebildeten Giftstoffe, deren Reindarstellung durch neue Methoden erzielt wird. Eine Heilung dieser schweren Fälle ist also nur zu erreichen durch Bindung dieser lokalen Gifte, und den Weg dazu glaubt der genannte junge Arzt auf Grund zahlreicher gelungener Tier-Experimente in der Elektrolyse gefunden zu haben. Es werden z. Z. nach Dr. Baur's Angaben Apparate hergestellt, deren Vorführung vielleicht schon in einigen Monaten möglich sein dürfte. Diese Apparate sollen zur elektrolytischen Bindung der am Orte der ersten Infektion gebildeten Giftstoffe in solchen schweren Blutvergiftungsfällen zur Anwendung kommen, in denen die bisherigen Behandlungsmethoden versagen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Arrhenius, Svante, Professor. **Lehrbuch der Elektrochemie,** vom Verfasser durchgesehene und vermehrte deutsche Ausgabe. Aus dem Schwedischen übersetzt von Hans Euler, Dozent an der Universität Stockholm. Leipzig. Verlag von Quandt & Händel. 1901. Preis 8 M.

Der auf dem Gebiete der theoretischen Elektrochemie als hervorragender Forscher bekannte Verfasser giebt in vorliegendem Lehrbuch den erweiterten und vertieften Inhalt der Vorlesungen wieder, welche er im Herbst 1897 an der Hochschule zu Stockholm gehalten hat. Dem Arbeitsgebiet des Verfassers zufolge ist der Inhalt des Werkes hauptsächlich ein theoretischer, doch ist auch die praktische Seite der Elektrochemie insofern hinreichend berücksichtigt, als in den Schlusskapiteln die Elemente und Akkumulatoren, sowie die Elektrolyse und die Thermo-Elektrochemie ihre Würdigung finden, so dass das Werk in ausführlicher Darstellung das Gesamtgebiet der Elektrochemie behandelt. Besonders hervorzuheben ist, dass zur Erlangung des Verständnisses in einem einleitenden Kapitel einige Grundbegriffe der Chemie und Physik in ihrer Beziehung zur Elektrochemie klargelegt sind. Auch hat die Geschichte der Elektrochemie im zweiten Kapitel eine kompendiöse Darstellung erfahren. Klarheit der Sprache und leichte Verständlichkeit zeichnen das Werk in erster Linie aus, und die deutsche Uebersetzung muss als eine vorzüglich gelungene bezeichnet werden, so dass wir das Buch unseren Lesern aufs angelegentlichste empfehlen können.

Kratzert, Heinrich, k. k. Professor für Elektrotechnik an der Fachschule für Elektrotechnik der K. K. Staatsgewerbeschule in Wien X, vormaliger Oberingenieur etc. der Vereinigten Elektrizitäts-A.-G. in Wien und Chef-Elektriker etc. der Siemens & Halske-A.-G. **Grundriss der Elektrotechnik für den praktischen Gebrauch für Studierende der Elektrotechnik und zum Selbststudium.** II. Teil, 2. Buch, 2. Auflage. Elektrische Beleuchtung mit 439 Abbildungen. Leipzig und Wien, Franz Deuticke. 1902. Preis 10 M.

Von dem vorliegenden, grossangelegten Werke behandelt das zweite Buch des zweiten Teiles das Gebiet der elektrischen Beleuchtung, und es stellt diesen Gegenstand in ausführlichster Schilderung dar. Es haben nicht nur sämtliche Apparate, Lichtquellen, Hilfsapparate, Arten der Leitungen u. s. w. ihre eingehende Besprechung gefunden, sondern es ist bei der Wichtigkeit der Beleuchtung für die Errichtung von Elektrizitätszentralen der Projektierung von Elektrizitätswerken ein besonderes Kapitel gewidmet worden, ebenso wie auch die Isolationsmessungen, die Fehlerbestimmungen, die Berechnungen der Leitungen, die Schaltungen der Maschinen, die Regulierungen derselben eingehend gewürdigt worden sind. Die letzten Kapitel dieses Bandes beschäftigen sich eingehend mit der Beschreibung von Zentralstationen, und es sind zwei der vorzüglichst installierten als Musterbeispiele herausgehoben und ausführlich beschrieben, während die Vorteile der elektrischen

Beleuchtung noch in einem besonderen Kapitel abgehandelt sind. Das Werk ist vollkommen bis zur Neuzeit durchgeführt und erhält bereits die neuesten Errungenschaften auf diesem Gebiete, so dass es als eine vorzügliche Monographie des gesamten elektrischen Beleuchtungswesens bezeichnet werden kann.

Vigneron, Eug., Ingénieur, ancien Professeur à l'École supérieure d'électricité. — **Mesures électriques.** Essais industriels. Petit in-8 avec 58 figures (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Broché 2 fr. 50 c. Cartonné 3 fr.

Dieser Band bildet den zweiten Teil der Arbeit, welche von dem Verfasser unternommen wurde, um auf eine erschöpfende Art die letzten Vervollkommnungen zu studieren, welche in den Methoden und in der praktischen Ausführung der elektrischen Masse herbeigeführt wurden.

Der erste Teil war den Messungen im Laboratorium gewidmet gewesen; im zweiten Buch hat der Verfasser die Kontroll-Vorrichtungen für Maschinen beschrieben.

Die Arbeit wird ein wertvoller Führer für Ingenieure und Sachverständige sein, welche sich über die Fortschritte dieses Gebietes orientieren wollen.

Nernst, Dr. W., o. Professor an der Universität Göttingen, Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, und **Borchers, Dr. W.**, o. Professor an der technischen Hochschule Aachen, Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie. **Jahrbuch der Elektrochemie.** Berichte über die Fortschritte des Jahres 1900. Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. K. Elbs-Giessen, Prof. Dr. F. W. Küster-Clausthal und Privatdozent Dr. H. Danneel-Aachen. VII. Jahrgang. Halle a. S. Verlag von Wilhelm Knapp. 1901.

Wir haben bereits in früheren Jahrgängen (III, 140, IV, 184, V, 156, VIII, 22) auf die Vorzüge sowohl wie auf die Fehler dieses Werkes hingewiesen, und wir können das an früherer Stelle Gesagte auch heute wieder wiederholen. Es ist in demselben eine ausführliche Darstellung der Fortschritte der Elektrochemie während des Jahres 1900 gegeben, die aber eine vollständige wahrlich nicht genannt werden kann, wie schon ein Blick auf das auf Seite 544 enthaltene Verzeichnis der für dieses Jahrbuch berücksichtigten Zeitschriften enthält, bei welcher wichtige in- und ausländische Zeitschriften, die die Chemie als Spezialgebiet behandeln, vollkommen ignoriert sind, zum Teil wohl nicht ohne Absicht. Wer ein Jahrbuch schaffen will, das vollkommen ist, muss sine ira et studio und vollkommen objektiv bleiben. Wir haben diesen Mangel an Objektivität schon früher des öfteren gerügt und bedauern, ihn heute abermals wiederholen zu müssen. Im übrigen aber wollen wir selbst gerecht sein und hinzufügen, dass die in dem Werke niedergelegten Daten, wenn sie auch nicht als absolut vollständig zu bezeichnen sind, doch ein äusserst wertvolles Material vorstellen, und dass das Buch als vorzügliches Nachschlagebuch und als ein hervorragender Zuwachs zur elektrochemischen Litteratur bezeichnet werden muss, soweit es in diesen Vorzügen durch die erwähnten Mängel nicht eine Einschränkung erfährt.

Turpain, Albert, Docteur des sciences. **Les Applications practiques des Ondes électriques.** Télégraphie sans fil, Télégraphie avec conducteur — Eclairage. Commandre à distance. Paris. C. Naud, Éditeur. 3. Rue Racine 3. 1902. Cartonniert 12 fr.

Das noch verhältnismässig neue Gebiet der Lehre von den elektrischen Wellen hat bereits eine Anzahl von sehr wichtigen praktischen Anwendungen erfahren, die in dem vorliegenden Werke (wohl zum ersten Male unseres Wissens) zusammenfassend behandelt sind, und bei der Wichtigkeit, welche die Anwendung der elektrischen Wellen im praktischen Leben sicherlich für die Zukunft haben wird, dürfte es jedem unserer Leser anzuraten sein, sich auf Grund der vorstehenden, sehr ausführlich beschriebenen und äusserst klar behandelten Darstellung mit den bis jetzt erzielten Erfolgen dieses Teils der angewandten Elektrizitätslehre bekannt zu machen. Es sei noch bemerkt, dass die Ausstattung des Werkes eine vorzügliche ist, und dass insbesondere an Illustrationen nicht gespart wurde.

GESCHÄFTLICHES.

Die Westinghouse Elektrizitäts-Gesellschaft zu Berlin übersendet uns ihr neues Zirkular No. 1043 über Generatoren und Dreh-Umformer für elektrolytische Zwecke. Dasselbe giebt eine grosse Anzahl derartiger Maschinen in Wort und Bild, sowie Angaben über Abmessungen etc. in Tabellenform wieder und enthält im Anschluss daran noch Beschreibungen von Schalttafeln und Instrumenten für elektrolytische Zwecke. Das Zirkular, welches wegen seines Inhalts unsere Fachgenossen ganz besonders interessieren wird, wird auf Wunsch von der Firma gerne zugesandt.

Wir hören, dass die **Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon Aktiengesellschaft zu Hamburg** von dem Königlich Preussischen Kriegsministerium einen ganz bedeutenden Auftrag erhalten haben. Derselbe betrifft die Erbauung von nicht weniger als neun für Offiziere bestimmten Asbesthäusern in dem in letzter Zeit vielgenannten Städtchen Wreschen, in das die Regierung ein Bataillon Infanterie zu locieren beabsichtigt. Diese Offiziersgebäude werden ein Grundareal von ca. 22000 □ Fuss bedecken und sollen bereits in der kurzen Zeit von 8 Wochen von den genannten Werken fertiggestellt sein. Das damit von dem preussischen Kriegsministerium bekundete Vertrauen in die Leistungsfähigkeit der Calmon-Werke gewinnt besonders noch dadurch an Bedeutung, dass es sich jetzt um Nachbestellungen von ebensolchen Asbesthäusern handelt, wie die Firma vor Jahresfrist dem Kriegsministerium für die Festung Bitsch i. L. geliefert hat. Der neue grosse Auftrag beweist, wie vorzüglich jene Asbesthäuser sich bewährt haben; die höchste militärische Verwaltungsbehörde ist sich offenbar darüber nicht zweifelhaft, dass die Calmon-schen Asbest-Schieferplatten in Fällen, in welchen es sich um eine sehr schnelle Herstellung trockener, durchaus gesunder Wohngebäude handelt, ein hervorragendes, unvergleichliches Baumaterial abgeben. Bekanntlich besitzen dieselben neben absoluter Wetterbeständigkeit ein sehr starkes Isoliervermögen und sind dadurch imstande, Witterungs- und Temperaturschwankungen in einer die Gesundheit der Bewohner fördernden, äusserst wohlthätigen Weise auszugleichen. Da die Calmon'schen Asbestschieferplatten ausserdem noch den weiteren Vorzug haben, für Bakterien keinen Nährboden abzugeben, so sind solche Gebäude namentlich auch in ungesunden Gegenden und an exponierten Plätzen von unschätzbarem Werte. Die Firma pflegt die Häuser nach ihrer eigenen bewährten Methode zu konstruieren und giebt ihnen ein sehr gefälliges, schmuckes Aussehen.

Uebrigens wird der Calmon'sche Asbestschiefer nicht nur zur Erbauung ganzer Gehäude mit immer wachsendem Erfolg angewendet, sondern dient hekanntlich auch als Dachdeckungs-, Feuerschutz- und Isolations-Material zahlreichen anderen Zwecken.

Hermazin, ein Mittel gegen harten Kesselstein, gehört, wie die Zeugnisse von Kesselhesitzern sowohl als auch von Revisionsbeamten beweisen, nicht in die Klasse der berüchtigten Kesselstein-Verhütungsmittel. Vierjährige Erfahrungen hahen bewiesen, dass bei der Verwendung von Hermazin bei einfachem Innenanstrich der Kesselwände die Kesselstein bildenden Substanzen sich nicht mehr in harter, fester Form, sondern als vollständig mürbe Masse ansetzen, die sich mit Hilfe von Schabern und Drahtbürsten, in schwierigeren Fällen durch leichtes Klopfen mit der flachen Seite des Hammers entfernen lässt, wobei der Kesselstein wie alter Mörtel abbröckelt. Der einmalige Anstrich mit Hermazin, welches Dr. Werner Heffter, Berlin NW. 52, Calvinstr. 14, in den Handel bringt, genügt im allgemeinen, um mehrere Arbeitsperioden hindurch die Bildung harten Kesselsteins zu verhindern. Aus an den Dampfkessel-Revisions-Verein Berlin erstatteten Gutachten geht hervor, dass Hermazin dem Kesselblech nicht schädlich ist, bezw. dass bei dem Anstrich keine Wärmestauungen zu befürchten sind. Das Mittel bewährt sich auch zur Rostverhütung bestens, wie amtliche Versuche einer Berliner Eisenbahn-Betriebs-Inspektion bewiesen haben.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 12l. G. 15180. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer zwischengeschalteten Elektrode zirkulierendem Quecksilber. James Greenwood, London.

Kl. 21f. H. 26193. Bogenlampe mit einem durch den Flammenbogen erhitzten Glühkörper. Georg Hannach, Breslau, Zimmerstr. 23.

Kl. 21h. G. 15748. Verfahren zur Herstellung von Silberelektroden für alkalische Stromsammler. Dr. Rudolf Gahl, Hagen i. W., Wehringhauserstr.

Kl. 21h. P. 12673. Verfahren zur Formierung positiver Planté-Polelektroden unter Anwendung verdünnter Ammoniaklösung. Dr. Franz Peters, Westend-Berlin.

Kl. 21b. A. 7815. Verfahren zur Herstellung einer die Sammlerelektrode vollständig umschliessenden Celluloidhülle. Baron Henry Texier d'Arnoult, Paris.

Kl. 48a. M. 20061. Verfahren zur Herstellung von galvanischen Metallniederschlägen. Johannes Erich Müller, Leipzig-Volkmarsdorf, Eisenbahnstr. 109.

Kl. 48a. P. 11909. Vorrichtung zum galvanischen Vergolden und zum Trocknen von Nadelöhren. Ernst Paul, Aachen, Neupforte 23.

Kl. 21b. H. 26319. Verfahren zur Herstellung von Schwefelkupferbarren für Thermosäulen. Eugène Hermite und Charles Friend Cooper, Paris.

Kl. 40a. T. 7502. Verfahren zur Verarbeitung von Sammlerplatten auf metallisches Blei. E. F. Trachsel, Dresden, Marschallstr. 37.

Kl. 21h. D. 11229. Verfahren zur Herstellung von Emailflüssen in unterbrochenem Betrieb. Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt vorm. Ruessler, Frankfurt a. M.

Erteilungen.

Kl. 21a. 129408. Vorrichtung zum Desinfizieren der Schalltrichter von Fernsprechern. Cyrus Fletcher, Axtell, New York.

Kl. 12m. 129324. Verfahren zur Gewinnung der Erdalkalihydroxide auf elektrolytischem Wege. André Brochet u. Georges Ranson, Paris.

Kl. 21f. 129488. Glühkörper mit einem Mantel aus seltenen Erden für elektrische Glühlampen. André Blundel, Paris.

Kl. 21f. 129489. Elektrischer, aus mehreren Glühlampen zusammengesetzter Leuchtkörper. Casimir Pauthonier, Paris.

Kl. 21g. 129432. Elektrolytischer Stromunterbrecher für Wechselstrom. Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy u. Ernst Ruhmer, Berlin, Chausseestr. 2a.

Kl. 48a. 129337. Anodenbürste für Hand-Galvanisierung. James Andrew Wilson, Putney, Engl.

Kl. 21f. 129490. Mehrfachglühlampe mit Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Alexander Jay Wurts, Henry Noal Potter u. M. W. Hanks, Pittsburgh, Penns.

Kl. 21h. 129563. Verfahren zur Herstellung homogener Röhren aus Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente. Eugène Hermite und Charles Friend Cooper, Paris.

Kl. 21f. 129687. Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen. Fritz Dannert, Berlin, Spenerstr. 30.

Kl. 12i. 129825. Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor. Société Poulenc, frères u. Maurice Meslans, Paris.

Kl. 12l. 129861. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten. Dr. Albert Frank, Charlottenburg, Leibnizstr. 80.

Kl. 21f. 129856. Einrichtung zur selbstthätigen Entfernung von Wasserstoff aus elektrischen Glühlampen. Alf. Sinding-Larsen, Frederiksvaern, Norw.

Kl. 21f. 129896. Fassung für Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. B. M. Drake u. Nernst Electric Light Limited, Westminster, London.

Kl. 21h. 129779. Elektrischer Ofen mit metallischem Ofenmantel. J. Pradun, Paris.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 167448. Elektrische Bogenlampe für Lichtheil- und andere Zwecke mit Metallelektroden, deren Kühlröhrchen den elektrischen Strom zuführen. Robert Otto, Berlin, Luisenstr. 22a.

Kl. 21h. 167547. Elektrischer Heizofen für Wechselstrombetrieb, bestehend aus einem ringförmigen Metall-Hohlkörper, welcher unter Zwischenlage einer Isolierung mindestens eine den Wechselstrom führende Spule umschliesst. Elektrizitätsgesellschaft Alioth, Münchenstein.

Kl. 21h. 168198. Transportabler Accumulator, bei welchem die Gasfangvorrichtung aus dünnwandigen elastischen Taschen besteht. M. Wittgensteiner, Krefeld, Hachstr. 98.

Kl. 21f. 168284. Metallelektrode mit auswechselbarem Kopf für elektrische Bogenlampen. Robert Otto, Berlin, Luisenstr. 22a.

Kl. 21h. 168700. Heizkörper für Wechselstrombetrieb mit Eisenhohlringplatte, welche um mindestens eine mit Isolierung und metallenem Schutzmantel versehene Stromspule herumgegossen ist. Elektrizitätsgesellschaft Alioth, Münchenstein.

Kl. 48a. 168101. Galvanische Metalldekorationen auf Glas und keramischen Gegenständen mit darauf geätzten oder gravierten Ansichten. R. F. Albert, Haida, Böhmen.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. Heft 2. Mai 1902.

ÜBER DEN ERSATZ DES MONONATRIUMSULFITS DURCH DINATRIUMSULFIT IN CYANKALISCHEN MESSINGBÄDERN.

Von *Dr. W. Pfanhauser jr.*

Im Hefte 11 des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift bringt Herr Dr. Armin Fischer einen kurzen Artikel, worin er angiebt, dass das in dem Werke »Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung, IV. Auflage« auf Seite 346 angeführte Messingbad nach Pfanhauser den Anforderungen nicht entspricht, und zwar ist Fischer geneigt, die vermeintliche Untauglichkeit dem Gehalte an $NaHSO_3$ zuzuschreiben, welchen die Verfasser als zweckdienlich befanden.

Herr Dr. Armin Fischer berechnet stöchiometrisch, dass sich aus den im Originalbad von Pfanhauser enthaltenen 14 Gramm Na_2CO_3 calc. und den 20 Gramm $NaHSO_3$ 24 Gramm Na_2SO_3 bilden müssten und dennoch ein Ueberschuss von 4 Gramm Na_2CO_3 verbleiben müsse.

Wenn nach Fischer anstatt des von Pfanhauser angegebenen Komponenten das Umsetzungsprodukt angewendet wird, so ergäbe sich eine Badformel, wonach ganz vorzügliche Resultate zu erzielen seien, während das nach Pfanhauser bereitete Messingbad, wie sich Herr Dr. Armin Fischer auszudrücken beliebte, bereits nach 5 Minuten Einhängedauer auf hochglanzpolierten Zink- und Eisenblechen matte, braunfleckige Niederschläge lieferte.

Es sei hier bemerkt, dass ich aus einem Bade in der von Fischer vorgeschlagenen Abänderung überhaupt keinen messinggelben Niederschlag erhalten konnte, sondern Niederschläge sehr variabler Farbe, sodass man diese nicht für Messing erklären möchte.

Die gleichen Versuche, welche Fischer publizierte, wurden vor Jahren im Laboratorium der Firma Wilh. Pfanhauser ausgeführt, doch ergab sich die Notwendigkeit, das $NaHSO_3$ beizubehalten.

Der Grund hierfür liegt in der gleichzeitigen Abscheidbarkeit des Kupfers und Zinks, was auch meine Ansicht über die Stromlinienstreuung, welche ich in No. 65 der Z. f. E., 1901, in einer Arbeit veröffentlichte, erklärte.

Interessant muss die Mitteilung Fischers erscheinen, dass der Zusatz des $NaHSO_3$ beim Messingbade gerade die umgekehrte Wirkung hervorrufe, wie beim cyankalischen Kupferbade. Der erfahrene Galvanotechniker weiss, dass diese beiden Bäder in ihren Eigentümlichkeiten sehr nahe stehen und Fehler durch fast die gleichen Korrekturen zu beheben sind. Besonders auffallend ist es, dass gerade dem $NaHSO_3$ dieser Gegensatz in der Wirkung zugeschoben wird, und wäre

die fachwissenschaftliche Erklärung dafür interessant genug, um sie zu publizieren.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass die Mehrzahl der Messingbäder in galvanischen Anstalten nach dem von Pfanhauser empfohlenen Rezepte*) arbeiten und auch die Firma J. Gasterstaedt, in welcher Herr Dr. Armin Fischer thätig ist, seit langer Zeit ein Bad von mehreren 100 Litern Inhalt in Verwendung hat, welches bei einer Probe vor der Anschaffung sich als das bestgeeignetste erwies und bisher auch anstandslos funktionierte.

Man kann nur annehmen, dass die Versuche Fischers noch nicht abgeschlossen sind, denn gerade die orientierenden Arbeiten, welche der Galvanotechniker anzustellen hat, bevor er eine Badformel als gut zu bezeichnen berechtigt ist, sind nicht in wenigen Tagen durchzuführen, sondern erfordern eine längere Beobachtung der Bäder, denn zumeist stellen sich Mängel erst im Betriebe heraus, die man im Laboratorium nur allzu leicht übersieht.

Wenn aber Herr Dr. Armin Fischer angiebt, dass ein nach Pfanhauser angesetztes Messingbad schon nach 5 Minuten braune Flecke zieht, d. h. schlecht arbeitet, so ist zu vermuten, dass er andere Präparate gewählt hat als die, die der Galvanotechniker verwendet.

Herr Dr. Armin Fischer wird wohl Gelegenheit nehmen, zu berichten, wie die Lösung ausgesehen hat, wenn sie nach Angabe Pfanhausers bereitet wurde, auch wird er angeben können, welches die elektrochemischen Daten waren, die bei seinen Versuchen mit dem Pfanhauser'schen Bade in Anwendung kamen. Einen weiteren Punkt in der Aufklärung dürfte auch die Analyse des aus dem abgeänderten Bade erhaltenen Messings ergeben.

Elektrochem. Lab. d. Fa. Wilh. Pfanhauser, Wien.

*) Siehe auch Dr. H. Stockmeier, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik. Knapp, Halle a. S., 1899.

TEMPERATUR UND RENDEMENT DER ELEKTRISCHEN ÖFEN.

Von *Gustave Gin.*

Im Jahre 1898 habe ich die erste Formel inbezug auf die Temperatur derjenigen elektrischen Oefen aufgestellt, deren Lichtbogen in einer Umgebung glühte, die genügend undurchlässig war, sodass man die Erhitzung als adiabatisch betrachten konnte.

Nehmen wir nun an, dass der Cylinder aus gasförmigen Stoffen, welcher als eine Verbindung beider Elektroden anzunehmen ist, als ein Leiter im gewöhnlichen Sinne zu betrachten sei.

Es seien dann l und s seine Länge resp. sein Durchmesser (den wir gleich demjenigen der Elektroden setzen), ρ sei sein Widerstand und c seine spezifische Wärme, bezogen auf die Volumeneinheit.

Es ist dann die in der Zeiteinheit in Wärme umgewandelte Energie $= RI^2$, und die entsprechende Menge der Wärme selbst ist:

$$\frac{1}{A}\left(\frac{1}{s}\right)^2 \rho \, l \, s.$$

Wenn der Lichtbogen durch Körper begrenzt ist, welche eine vollkommen wärmeundurchlässige Schicht bilden (adiabatische Erhitzung), so würde man erhalten

$$\frac{1}{A}\left(\frac{1}{s}\right)^2 \rho \, l \, s = c \, l \, s \, t.$$

Daraus folgt, dass die Temperatur des Lichtbogens in dem Masse wachsen würde, wie das Quadrat der Stromdichte, ferner folgen hieraus die Beziehungen zwischen dem Widerstand und der spezifischen Wärme, bezogen auf Volumeneinheit der Atmosphäre des Bogens. Die obenstehende Formel lässt sich ebensowohl dann anwenden, wenn die Masse, welche den Raum zwischen den Elektroden ausfüllt, flüssig ist oder, mit anderen Worten, wenn es sich um einen Ofen mit Widerstandserhitzung handelt.

Unter der letzteren Voraussetzung ist noch zu bemerken, dass die Grenztemperatur, bei welcher die Reaktionen im elektrischen Ofen vor sich gehen, dieselbe ist, wie die, bei der die dem Strom unterworfenen Körper oder Gemische in Fluss geraten.

Es ist nämlich stets zu bedenken, dass sowohl ρ wie c mit der Temperatur variabel sind, und in dem Masse, in welchem die letztere im Ofen steigt, vermindert sich ρ, während C an Wert wächst. Demnach ist der Ausdruck $\frac{\rho}{c}$ die bei der Temperatur e eintretende verminderte Temperaturerhöhung.

Die Berechnung der Temperatur eines elektrischen Ofens unter Zugrundelegung

eines Ofens mit Widerstandserhitzung ist ein sehr verwickeltes Problem, doch ist es möglich, wenigstens eine annähernde Lösung zu geben, wenn man gewisse Thatsachen als gegeben annimmt.

Es seien in Gramm-Kalorien und bezogen auf die Gewichtseinheit der Körper, die der Wirkung des Stromes unterworfen sind:

C_s = die mittlere spezifische Wärme in gewöhnlichem Zustand,
C_f = die latente Schmelzwärme,
C_l = die mittlere spezifische Wärme in flüssigem Zustand,
C_{rr} = die durch die chemischen Vorgänge absorbierte Wärme.

Es seien ferner:

P = das Gewicht der während der Zeiteinheit behandelten Substanz, während der Ofen in vollem Gange ist,
T_f, T_r = die Schmelztemperatur und die Temperatur des Reaktionsvorganges,
Σ = die Gesamtoberfläche der ausstrahlenden Teile des Ofens.

So erhält man

$$EJ = 1{,}16\,[P\,(C_s T_f + C_f + C_l\,(T_r - T_f) + C_r) + K \Sigma S T_r]$$

Von diesen Ausdrücken kann man T_r annähernd ableiten mit einer Wahrscheinlichkeit, die nicht sehr zufriedenstellend ist, doch kann dieselbe gleichzeitig und besser dazu dienen, eine annähernde Bestimmung von EI zu geben.

Es lässt sich nämlich diese Formel bedeutend vereinfachen, indem man die gesamte Schmelzwärme C_f in dieselbe einführt, und indem man durch K noch den Ausdruck KΣS substituiert, der eine charakteristische Konstante des angenommenen Ofens ist.

Die in Betracht kommende Leistung im Ofen ist dann

$$EJ = 1{,}16\,[P\,(C_f + C_r + C_l\,(T_r - T_f)) + K T_r]$$

und das Rendement der Ausnützung im Ofen ist

$$\frac{P\,[C_f + C_r + C_l\,(T_r - T_f)]}{P\,[C_f + C_r + C_l\,(T_r - T_f)] + K T_r}$$

die man durch die Formel

$$\frac{1}{1 + \frac{K T_r}{P\,[C_f + C_r + C_l\,(T_r - T_f)]}}$$

ausdrücken kann.

Diese Formel zeigt, dass das Rendement der Ausnutzung des Ofens sich mit der Reaktionstemperatur vermindert und sich hingegen mit C_f und C_r vermehrt, d. h. mit der Umwandlung der den Veränderungen der physikalischen und chemischen Zustände entsprechenden Energie. Ein gewöhnliches, folgerichtiges Denken würde genügen, um zu begreifen, dass der Teil der aufgewendeten Energie, welche sich in wahrnehmbare Hitze umwandelt, genau derselbe ist, wie derjenige, dem die Erscheinungen der äusseren Ausstrahlungen ihre Entstehung verdanken.

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION AROMATISCHER UND FETTER NITROKÖRPER.

Von *Joh. Möller.* (Schluss.)

Um sich eine Anschauung über das Wesen dieser Reaktion zu bilden, stellte Chilesotti mehrere Versuche an, welche ergründen sollten, ob der Nitrokörper oder Zwischenphasen der Reduktion, wie Nitroso- und Hydroxylaminkörper, durch den Metallschlamm reduziert werden und so Veranlassung zur Bildung des Amins geben. Letztere könnten ja unter Umständen in Berührung mit oxydierbaren Substanzen, wie es im vorliegenden Falle das Metall ist, mit grosser Geschwindigkeit zum Amin reduziert werden. Aus den Ergebnissen dieser Versuche war dann unmittelbar darauf zu schliessen, ob bei der Reduktion dem Strome nur die Arbeit obliegt, die Metalle niederzuschlagen, welche dann rein chemisch die ganze Reduktion besorgen, oder ob auch primär durch den Strom Reduktionsphasen gebildet werden, welche nun ihrerseits der

reduzierenden Einwirkung des Metalles unterliegen und das Amin bilden.

Chilesotti beobachtete nun den reduzierenden Einfluss von Kupferschlamm sowohl auf den Nitrokörper wie auf die Nitroso- und Hydroxylaminverbindung. Es ergab sich, dass bei der chemischen Reduktion des Nitrobenzols mit Kupferschlamm in alkoholisch-salzsaurer Lösung der grösste Teil derselben unverändert blieb, während Phenylhydroxylamin, unter analogen Bedingungen reduziert, in kurzer Zeit grösstenteils in Anilin übergeführt wurde. Auch ohne Anwesenheit von Alkohol, welcher ja möglicherweise eine so reaktionsfähige Substanz wie das Phenylhydroxylamin an und für sich schon reduzieren konnte, wurde dasselbe Resultat erzielt. Die Anilinbildung war also nur der Wirkung des Kupferschlammes bei Gegenwart von Salzsäure zuzuschreiben, denn bei Abwesenheit desselben resultierte unter den gleichen Bedingungen o- und p-Chloranilin, welche aus Phenylhydroxylamin durch die Salzsäure entstanden waren.

Hiermit war also der Beweis geliefert, dass Phenylhydroxylamin durch fein verteiltes Kupfer bei Gegenwart von Salzsäure sehr schnell zu Anilin reduziert wird.

Aus Nitrosobenzol entstand bei der Reduktion mit Kupferschlamm auf dieselbe Weise Anilin und nebenbei Azoxy- und Azobenzol. Die Reduktion verlief mithin nicht so schnell, dass dem noch übrigen Ausgangskörper nicht die Zeit gegeben wurde, mit seinen Reduktionsprodukten, wie Phenylhydroxylamin, zu Azoxybenzol zusammenzutreten und weiterhin Azobenzol zu bilden. Chilesotti konnte bei der Ausführung der vorher erwähnten Elektrolysen weder das Auftreten von Azoxy- noch Azokörper bemerken, so dass also die Einwirkung der Metalle auf den Nitrosokörper ebensowenig wie auf den Nitrokörper zur Erklärung der Erscheinungen in Betracht kommen konnte, wenn es sich dabei um Kupfer oder Eisen handelte. Die Verwendung von Zinn- und Chromsalzen resp. von Blei- oder Zinkkathoden, modifiziert die Anschauung, da diese Metalle an und für sich Nitrokörper mit grosser Geschwindigkeit reduzieren.

Chilesotti fasst nun den Verlauf der Vorgänge bei dem Boehringer'schen Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu den betreffenden Aminen bei Gegenwart von Kupfer- und Ferrisalzen derart auf, dass der Nitrokörper zunächst elektrolytisch zum Hydroxylaminderivat reduziert und zugleich schwammiges Kupfer auf der Kathode niedergeschlagen resp. Ferrosalz gebildet wird. Letztere reduzieren, wie aus den erwähnten Versuchen hervorgeht, während der Elektrolyse den Hydroxylaminkörper auf rein chemischem Wege mit grosser Geschwindigkeit zum Amin und gehen dabei zugleich wieder in das Kupfer- resp. Ferri-Ion über, welche sich nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung an der Kathode niederschlagen und aufs neue dem Hydroxylaminkörper darbieten. Eine offene Frage bleibt vor der Hand, ob neben dieser sekundären Reaktion der Reduktion des Hydroxylaminkörpers durch das Kupfer oder das Ferrosalz eine primäre Reduktion desselben durch den Strom erfolgt.

Wenn nun auch diese Anschauung bei Anwendung von Zinn- und Chromosalzen resp Zink- und Bleikathoden modifiziert wird, da diese Metalle zum Unterschied von Kupfer oder Ferrosalz mit grosser Geschwindigkeit direkt Nitrokörper reduzieren, so darf doch nicht angenommen werden, dass bei Gegenwart dieser Metalle die Arbeit des Stromes nur im Niederschlagen der letzteren besteht. Der Strom kann vielmehr auch hier primär den Nitrokörper reduzieren und Hydroxylamine bilden, welche dann, wie auch der Nitrokörper, auf chemischem Wege durch die niedergeschlagenen Metalle reduziert werden können.

Wie aus den Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper von Boehringer & Söhne und von Elbs & Silbermann hervorgeht, sind dieselben so miteinander im Prinzipe verwandt, dass die Vorgänge bei beiden durch die Chilesotti'sche Deutung der Erscheinungen ihre Erklärung finden können.

Elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung.

Die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung wird in der Regel so ausgeführt, dass eine Auflösung oder Suspension derselben in wässeriger oder alkoholischer Kali- resp. Natronlauge, oder auch an Stelle der letzteren Ammoniak unter Verwendung von Platin, Blei, Quecksilber-, und Eisenkathoden als Kathodenflüssigkeit der Einwirkung des Stromes ausgesetzt wird. — Anstatt der freien Lauge benutzen Elbs und Kopp Natriumacetat, welches sie in geringer Menge der Kathodenflüssigkeit zusetzen; letzteres hat den Vorteil, dass die Diaphragmen selbst in der Siedehitze nicht angegriffen werden, ferner können auch viel höhere Stromdichten, als bei der alkalischen

Reduktion sonst üblich war, in Anwendung kommen. Die Lösung ist anfänglich neutral und wird allmählich im Laufe der Elektrolyse alkalisch (Ztschr. f. El. 1898, 108). Dieses Verfahren hat sich für die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper ausserordentlich bewährt, da es gestattet, die Reduktion mit guter Strom- und Materialausbeute glatt bis zu einer bestimmten Phase durchzuführen.

Als Reduktionsphasen in alkalischer Lösung sind Nitroso-, Hydroxylamin-, Azoxy-, Azo-, Hydrazoverbindungen und Amine beobachtet worden.

So erhielt Häussermann (Chem. Ztg. 1893, 129) bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung mittelst Eisenkathode der Hauptsache nach Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5$, ebenso aus o-Nitrotoluol o-Hydrazotoluol $\underset{(2)}{CH_3} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}NH - NH \cdot \underset{(2)}{C_6H_4} \cdot CH_3$ und aus o-Nitroanisol $NO_2 \cdot \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot \underset{(2)}{CH_3O}$ o-Azoxyanisol $\underset{(2)}{CH_3O} \cdot C_6H_4N \overset{O}{\diagup\diagdown} \underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OCH_3}$ neben o-Hydrazoanisol

$$\underset{(2)}{CH_3O} \cdot C_6H_4NH - \underset{(1)}{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OCH_3}.$$

(Chem. Ztg. 1893, 209.)

Löb erhielt bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mittelst Platinelektroden Azobenzol und Hydrazobenzol (Ztschr. f. El. 1897, 471), ferner in sehr verdünnter Alkalilauge suspendiert mit Nickelkathode Azoxybenzol als fast ausschliessliches Produkt (Ztschr. f. El. 1900, 337.) Elbs reduzierte Nitrobenzol in alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Blei- oder Quecksilberkathoden und erhielt dabei nur Azo- und Azoxybenzol, letzteres in grösserer Menge. (Chem. Ztg. 17, 209/10.) In derselben Weise entstand aus p-Nitrotoluol p-Azoxytoluol

$$\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_4N \overset{O}{\diagup\diagdown} \underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}$$

und p-Azotoluol $\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_4N = \underset{(1)}{N}C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}$, jedoch aus o-Nitrophenol $NO_2 \cdot \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot \underset{(2)}{OH}$ o-Amidophenol $NH_2 \cdot \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot \underset{(2)}{OH}$. Bei der elektrolytischen Reduktion des o-, p-Dinitrophenols in alkoholisch-alkalischer Lösung entstanden nach Elbs o-, p-Amidonitrophenol und o-, p-Diamidophenol. (Journ. f. prakt. Chem. 43, 39.)

$$\underset{(1)}{OH \cdot C_6H_3} < \begin{matrix} NO_2\,(2) \\ NO_2\,(4) \end{matrix} \rightarrow \underset{(1)}{OH \cdot C_6H_3} < \begin{matrix} NO_2(4) \\ NH_2(2) \end{matrix}$$

o-, p-Dinitrophenol o-, p-Amidonitrophenol

$$\rightarrow \underset{(1)}{OH \cdot C_6H_3} < \begin{matrix} NH_2\,(2) \\ NH_2\,(4) \end{matrix}$$

o-, p-Diamidophenol

Löb beobachtete ferner die Reduktionserscheinungen bei der Reduktion der Nitrophenole und Nitrobenzoesäuren in wässerig-alkalischer Lösung und fand, dass die Nitrophenole glatt Amidophenole, die Nitrobenzoesäuren jedoch Azo- resp. Azoxy- und Hydrazokörper lieferten (Ztschr. f. El. 1896, 529.)

$$\text{o-Nitrophenol } \underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OH} \rightarrow \text{o-Amidophenol } NH_2 \cdot \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot \underset{(2)}{OH}.$$

$$\text{p-Nitrophenol } \underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{OH} \rightarrow \text{p-Amidophenol } NH_2 \cdot \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot \underset{(4)}{OH}.$$

$$\text{o-Nitrobenzoesäure } NO_2 \cdot \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot \underset{(2)}{COOH}$$

$$\rightarrow \text{o-Azoxybenzoesäure } \underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4N \overset{O}{\diagup\diagdown} \underset{(1)}{N}C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH}$$

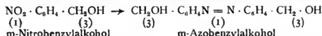
$$\rightarrow \text{o-Hydrazobenzoesäure } \underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH} - NH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH}.$$

$$\text{m-Nitrobenzoesäure } \underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH} \rightarrow \text{m-Azobenzoesäure } \underset{(3)}{COOH} \cdot C_6H_4N = \underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}.$$

$$\text{p-Nitrobenzoesäure } \underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{COOH}$$

$$\rightarrow \text{p-Azobenzoesäure } \underset{(4)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{COOH}.$$

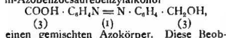
Kauffmann und Hof (Chem. Ztg. 1896, 242) erhielten bei der elektrolytischen Reduktion des m-Nitrobenzylalkohols in alkalischer Lösung m-Azobenzylalkohol und m-Azobenzoesäure,



$$\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{CH_2OH} \rightarrow \underset{(3)}{CH_2OH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{CH_2} \cdot OH$$

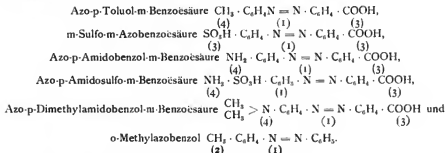
m-Nitrobenzylalkohol m-Azobenzylalkohol

ferner aus m-Nitrobenzaldehyd ebenfalls die letzteren beiden Körper. Die Bildung des Azoalkohols und der Azosäure ist dabei auf die Einwirkung des Alkalis auf den Nitrobenzaldehyd insofern zurückzuführen, als dieser zunächst durch dasselbe in Nitrobenzylalkohol und Nitrobenzoësäure gespalten wird, welche letztere dann der elektrolytischen Reduktion unterliegen. Löb erhielt bei der Reduktion des m-Nitrobenzaldehydes ebenfalls m-Azobenzylalkohol und m-Azobenzoësäure (Ztschr. f. El. 1899, 456), als Hauptprodukt aber m-Azobenzoësäurebenzylalkohol



$$\underset{(3)}{COOH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{CH_2OH},$$

einen gemischten Azokörper. Diese Beobachtung veranlasste Löb, eine direkte Elektrosynthese von gemischten Azokörpern anzustreben, indem er die Komponenten der gewünschten Verbindungen in äquimolekularen Verhaltnissen unter bestimmten Bedingungen, welche das Zusammentreten der Reste während der Azophase ermöglichen, reduzierte. Die Reaktion gelang auf diese Weise mit m-Nitrobenzoësäure und p-Nitrotoluol, m-Nitrobenzolsulfosäure und m-Nitrobenzoësäure, p-Nitranilin und m-Nitrobenzoësäure, p-Nitranilinsulfonsäure und m-Nitrobenzolsäure, p-Nitrodimethylanilin und m-Nitrobenzoësäure, o-Nitrotoluol und Nitrobenzol. Die gemischten Azokörper, welche dabei entstanden, sind folgende:



Azo-p-Toluol-m-Benzoësäure $\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$,

m-Sulfo-m-Azobenzoësäure $\underset{(3)}{SO_3H} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$,

Azo-p-Amidobenzol-m-Benzoësäure $\underset{(4)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$,

Azo-p-Amidosulfo-m-Benzoësäure $\underset{(4)}{NH_2} \cdot SO_3H \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$,

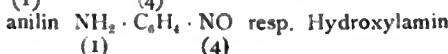
Azo-p-Dimethylamidobenzol-m-Benzoësäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} > \underset{(4)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$ und

o-Methylazobenzol $\underset{(2)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_5$.

Es gelang also, Azoverbindungen herzustellen, bei welchen die Substituenten in beliebiger Stellung zur Azobindung stehen, während nach dem Griess'schen Verfahren nur in der Ortho- und Parastellung substituierte Azokörper erhalten werden können.

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel erhält durch elektrolytische Reduktion einer alkalischen Lösung der gelben Kondensationsprodukte der p-Nitroluolsulfosäure $\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NO_2} \cdot HSO_3$, welche aus Azoxystilbendisulfosäure, Azostilbendisulfosäure und Dinitrostilbendisulfosäure bestehen, mit Kathoden aus Platin, Nickel und Eisen orange Farbstoffe.

Wie bereits erwähnt, führt Elbs die elektrolytische Reduktion aromatischer Mono-Nitrokörper in schwach alkalischer, anfangs neutraler Lösung aus, indem er der Kathodenflüssigkeit an Stelle der sonst üblichen Alkalilauge Natriumacetat zufügt. Es gelang auf diese Weise, je nach der Dauer der Stromeinwirkung Azo-, Azoxy- und Hydrazoverbindungen in guter Ausbeute, zuweilen sogar quantitativ, zu erhalten. Amine traten seltener auf. Während die m-Nitrokörper stets Azoderivate lieferten, gaben einige o- und p-Nitroverbindungen die Amine als einziges Produkt. Diese Thatsache findet ihre Erklärung darin, dass die Nitroso- oder Hydroxylaminderivate, welche ja als Zwischenstufen der Reduktion stets vorübergehend in der Lösung sich befinden, bereits vor der Bildung des Azoxykörpers einer anderen Reaktion unterliegen. Da der Azoxykörper, wie aus den Haber'schen Untersuchungen (loc. cit.) hervorgeht, durch weitere Reduktion die Bildung des Hydrazo- und fernerhin des Azokörpers veranlasst, so können diese natürlich ebenfalls nicht auftreten. Zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens wird angenommen, dass die bei der Reduktion intermediär auftretenden Nitroso- resp. Hydroxylaminderivate einiger o- und p-Nitroverbindungen in Chinonderivate übergehen. So entsteht beispielsweise aus p-Nitranilin



$\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NO_2}$ das zugehörige p-Nitroso-anilin $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NO}$ resp. Hydroxylamin

$\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH(OH)}$, welche sich in Chinondiimid $\underset{(1)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(4)}{NH}$ oder Chinonimidoxim $\underset{(1)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(4)}{NOH}$ umlagern.

1) $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH(OH)} = H_2O + \underset{(1)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(4)}{NH}.$
p-Hydroxylaminanilin — Chinondiimid

2) $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NO} = \underset{(1)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(4)}{NOH}.$
p-Nitrosoanilin — Chinonimidoxim

Das Chinondiimid resp. Chinonimidoxim wird dann weiter zu p-Phenylendiamin reduziert.

1) $\underset{(1)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(4)}{NH} + 2\,H = \underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH_2}$
Chinondiimid — p-Phenylendiamin.

2) $\underset{(1)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(4)}{NOH} + 4\,H = H_2O + \underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH_2}.$
Chinonimidoxim — p-Phenylendiamin.

Analog verhalten sich o-Nitranilin, o-Nitrophenol und p-Nitrophenol. Letztere jedoch nur, wenn das Hydroxyl keine Alkylgruppe, welche die Chinonbildung verhindert, enthält.

So geht z. B. o-Nitrophenol $\underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NO_2}$ zunächst in o-Nitrosophenol $\underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NO}$ oder den Hydroxylaminkörper $\underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NH(OH)}$ über, welche sich in Chinonderivate umlagern.

1) $\underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NO} = \underset{(1)}{O} = C_6H_4 = \underset{(2)}{NOH}$
o-Nitrosophenol — Chinonoxim

2) $\underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NH(OH)} = H_2O + \underset{(1)}{O} = C_6H_4 = \underset{(2)}{NH}.$
Chinonimid

Durch weitere Reduktion entsteht aus letzteren o-Amidophenol.

1) $\underset{(1)}{O} = C_6H_4 = \underset{(2)}{NOH} + 4\,H = H_2O + \underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NH_2}$
Chinonoxim — o-Amidophenol

2) $\underset{(1)}{O} = C_6H_4 = \underset{(2)}{NH} + 2\,H = \underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NH_2}$
Chinonimid — o-Amidophenol.

Alkylierte Phenole liefern dagegen Azokörper. So o-Nitroanisol $\underset{(1)}{CH_3O} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NO_2}$ o-Azoxyanisol und weiterhin o-Hydrazo- und o-Azoanisol. Es treten hier also Hydroxylamin- und Nitrosokörper in bekannter Weise zum Azoxykörper zusammen:

1. $\underset{(1)}{CH_3} \cdot OC_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NH(OH)} + \underset{(2)}{NO} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OCH_3} = H_2O + \underset{(1)}{CH_3O} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{N \overset{O}{\diagup\diagdown} N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OCH_3}$
o-Hydroxylaminanisol — o-Nitrosoanisol — o-Azoxyanisol.

2) $\underset{(1)}{CH_3O} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{N \overset{O}{\diagup\diagdown} N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OCH_3} + 4\,H = H_2O + \underset{(1)}{CH_3O} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NH - NH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OCH_3}$
o-Azoxyanisol — o-Hydrazoanisol

3) nach **Naber**'s Anschauungen über die Azobenzolbildung in alkalischer Lösung (loc. cit.)

$$3\,\underset{(1)}{CH_3O} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NH - NH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OCH_3} + 2\,\underset{(1)}{CH_3O} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{NO_2}$$
o-Hydrazoanisol

$$= 3\,H_2O + 2\,C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{N \overset{O}{\diagup\diagdown} N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OCH_3} + 3\,\underset{(1)}{CH_3O} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{N = N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OCH_3}$$
o-Azoxyanisol — o-Azoanisol

Ortho- und Paranitroamine, in denen die Amidogruppe Säurereste enthält, verhalten sich ebenso, weil ihre Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen nicht im Stande sind, sich zu Chinonderivaten umzulagern. So resultiert z. B. aus p-Nitrobenzoyldiphenylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} > \underset{(4)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$$

p-Azoxydibenzoyldiphenylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} > \underset{(4)}{N} \cdot C_6H_4 \underset{(1)}{N \overset{O}{\diagup\diagdown} N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{N} < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix}$$

durch Kondensation der Nitroso- und Hydroxylaminverbindung.

Alkylierte p- oder o-Nitroamine gehen jedoch durch Reduktion in die betreffenden Diamine über, weil der intermediären Bildung von Chinonderivaten nichts entgegensteht.

Demnach liefert z. B. p-Nitrodiphenylamin $\frac{C_6H_5}{H} > N \cdot \underset{(4)}{C_6H_4} \cdot \underset{(1)}{NO_2}$ p-Amidodiphenylamin, $\frac{C_6H_5}{H} > N \cdot \underset{(4)}{C_6H_4} \cdot \underset{(1)}{NH_2}$ wie folgt:

1a)

$$\underset{(4)}{\frac{C_6H_5}{H}} > N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO} = N \cdot \underset{(4)}{C_6H_5} = C_6H_4 = \underset{(1)}{NOH}$$

p-Nitrosodiphenylamin Phenylchinonimidoxim

2a)

$$\underset{(4)}{\frac{C_6H_5}{H}} > N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH(OH)} = H_2O + N \cdot \underset{(4)}{C_6H_5} = C_6H_4 = \underset{(1)}{NH}$$

p-Hydroxylamindiphenylamin Phenylchinondiimid

1b)

$$N \cdot \underset{(4)}{C_6H_5} = C_6H_4 = \underset{(1)}{NOH} + 4\,H = H_2O + \frac{C_6H_5}{H} > N \cdot \underset{(4)}{C_6H_4} \cdot \underset{(1)}{NH_2}$$

Phenylchinonimidoxim p-Amidodiphenylamin

2b)

$$N \cdot \underset{(4)}{C_6H_5} = C_6H_4 = \underset{(1)}{NH} + 2\,H = \frac{C_6H_5}{H} > N \cdot \underset{(4)}{C_6H_4} \cdot \underset{(1)}{NH_2}$$

Phenylchinondiimid p-Amidodiphenylamin.

Aus dem Vorstehenden geht nun auch hervor, weshalb disubstituierte m-Nitroverbindungen stets Azokörper liefern, dieselben sind eben nicht befähigt, Chinonderivate zu liefern.

Elbs und seine Schüler unterwarfen eine grössere Anzahl von Mononitrokörpern der elektrolytischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung und erhielten in den meisten Fällen Azoxy-, Hydrazo- und Azokörper in guter Ausbeute, seltener Amine und fast nie schlecht definierte Produkte. So resultierten Azo-, Azoxy-, Hydrazokörper zuweilen neben mehr oder weniger Amin aus folgenden Nitrokörpern:

Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, m-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, p-Nitro-o-Xylol, p-Nitro-m-Xylol, o-Nitrobenzylanilin, p-Nitrobenzylanilin, Nitrotolylaminophenylmethan, Nitroleukomalachitgrün, o-Nitrodiphenyl, p-Nitrodiphenyl, o-Chlornitrobenzol, m-Chlornitrobenzol, p-Chlornitrobenzol, p-Dichlornitrobenzol, o-Bromnitrobenzol, m-Bromnitrobenzol, m-Jodnitrobenzol, p-Jodnitrobenzol, o-Chlor-m-Nitrotoluol, o-Chlor-p-Nitrotoluol, p-Chlor-o-Nitrotoluol, p-Chlor-m-Nitrotoluol, Nitrobenzol-m-Sulfosäure, o-Nitrotoluol-p-Sulfosäure, p-Nitrotoluol-o-Sulfosäure, o-Nitrophthalsäure, m-Nitrophthalsäure, m- und p-Nitrobenzonitril, m-Nitroanilin, m-Nitro-p-Toluidin, m-Nitro-o-Toluidin, m-Nitromethylanilin, m-Nitrodimethylanilin, m-Nitrodimethyl-o-Toluidin, p-Nitroacetanilid, p-Nitroacetyldiphenylamin, Benzoyl-p-Nitrodiphenylamin, o-Nitroanisol, o-Nitrophenetol, p-Nitroanisol, p-Nitrophenetol und α-Nitro-β-Naphthyläthyläther. Amine wurde aus folgenden Nitrokörpern erhalten:

o-Nitroanilin, o-Nitro-p-Toluidin, p-Nitroanilin, p-Nitro-o-Toluidin, p-Nitrodimethylanilin, p-Nitrodiphenylamin, o-Nitrophenol und p-Nitrophenol.

Zuweilen bildete sich bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung als Nebenprodukt ein Körper, dessen Auftreten ausser bei der Reduktion des p-Nitrophenols sonst nur in saurer Lösung beobachtet wurde. Es ist dieses das p-Amidophenol, welches beispielsweise bei der Reduktion des p-Nitrodimethylanilins von Rohde (Ztschr. f. Elektroch. 1900, 331) beobachtet wurde. Derselbe erhielt bei Zimmertemperatur Dimethyl-p-Phenylendiamin, in der Hitze jedoch Dimethylamin und p-Amidophenol. Das p-Amidophenol entsteht hierbei durch Spaltung und Reduktion aus dem intermediär auftretenden Chinondiimidkörper wie folgt:

Es bildet sich zunächst aus p-Nitrodimethylanilin durch Reduktion das Phenylhydroxylaminderivat,

$$\underset{(4}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N(CH_3)_2} \rightarrow \underset{(4)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N(CH_3)_2}$$

p-Nitrodimethylanilin p-Dimethylanilinhydroxylamin

welches zum Chinondiimidkörper umgelagert wird.

$$\underset{(4)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N(CH_3)_2} = \underset{(4)}{NH} = C_6H_4 = \overset{(1)}{N} \lessdot {OH \atop (CH_3)_2}$$

p-Dimethylanilinhydroxylamin Dimethylchinonimidoxim

Letztere spaltet in der Hitze Dimethylamin ab und wird zum p-Amidophenol reduziert.

$$\underset{(4)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(1)}{N(CH_3)_2\,OH} = NH(CH_3)_2 + \underset{(4)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(1)}{O}$$

Dimethylchinonimidoxim Dimethylamin Chinonimid

$$\underset{(4)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(4)}{O} = 2H = \underset{(4)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OH}$$

Chinonimid p-Amidophenol

Die niedrigste Reduktionsphase bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern, das Nitrosoderivat, direkt nachzuweisen, gelang bislang in alkalischer Lösung ebensowenig, wie in saurer. Dass dasselbe jedoch vorübergehend in der Lösung sich befindet, konnte Haber (Ztschr. f. El. 1898, 506) beweisen, indem er Nitrobenzol bei Gegenwart von Hydroxylamin und α-Naphthol reduzierte und das aus Nitrosobenzol entstandene Benzolazo-α-Naphthol, einen durch seine Eigenschaften gekennzeichneten roten Farbstoff, identifizierte.

$$C_6H_5 \cdot NO + NH_2(OH) + C_{10}H_7\ OH = 2H_2O + C_6H_5N = N\ C_{10}H_6\ OH$$

Benzolazo-α-Naphthol

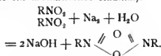
In weit besserer Ausbeute als bei der Reduktion in saurer Lösung konnten Haber und Schmidt (Ztschr. f. phys. Ch. 1900, 271) den Hydroxylaminkörper aus alkalischer Lösung isolieren. Dieselben erhielten durch elektrolytische Reduktion einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Nitrobenzol unter Zusatz von Chlorammonium Phenyl-β-Hydroxylamin in einer Stromausbeute von 38%.

Theorie der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung.

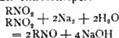
Von den Theorien über die elektrolytische Reduktion der Nitrogruppe in alkalischer Lösung sind die von Löb und von Haber zu nennen. Löb legt seinen Anschauungen über die Reduktionserscheinungen die Theorie der elektrolytischen Dissociation zu Grunde. Haber macht auf Grund verschiedener Versuche die Bildung jeder Reduktionsphase von einem bestimmten Kathodenpotentiale abhängig, analog den betreffenden Ausführungen über die Theorie der Reduktion der Nitrogruppe in saurer Lösung.

Bei der Reduktion in alkalischer Lösung fällt nach Löb (Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse organischer Verbindungen, Halle 1899) die Rolle des reduzierenden Agens nicht dem nascierenden Wasserstoff, sondern dem an der Kathode abgeschiedenen Metalle, etwa dem Natrium, vermöge seiner Eigenschaft, Hydroxylionen zu bilden, zu. In der zu elektrolysierenden Lösung befinden sich nach Massgabe der Theorie der elektrolytischen Dissociation neben den Molekülen des Nitrokörpers und den nicht dissociierten Teilen des Wassers und der Natronlauge mit ihren elektrischen Ladungen versehene Natrium- und Hydroxylionen, ferner zu vernachlässigende Mengen von Wasserstoff-Ionen. Der elektrische Strom schafft nun Natriumionen an den negativen und Hydroxylionen an den positiven Pol. Die Natriumionen haben nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung und Uebergang in den atomistischen oder molekularen Zustand das Bestreben, neue Hydroxylionen zu bilden, welche sie entweder dem Wasser oder dem Nitrokörper entnehmen können. Wurden die Hydroxylionen dem Wasser entnommen, sich also das Natrium mit den Hydroxylionen desselben verbinden, also Wasserstoff in Freiheit setzen, so musste man annehmen, dass die Bindung der Hydroxylgruppen im Wasser eine weniger feste wäre, als diejenige der Sauerstoffatome in der Nitrogruppe. Daraus folgte dann die Unmöglichkeit, Nitrokörper in alkalischer Lösung reduzieren zu können, was jedoch bekanntlich den Thatsachen widerspricht. Es ist auch ausserdem undenkbar, dass der weit weniger positive Wasserstoff den Sauerstoff vom Stickstoffatom in der Nitrogruppe zu trennen vermöchte, wenn letzteres das stark positive Natrium nicht bewirken kann. Es muss demnach also angenommen werden, dass das Natrium, um Hydroxylionen zu bilden,

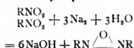
zuerst der Nitrogruppe Sauerstoff entnimmt unter Rückbildung der Natronlauge. Betrachtet man nun immer zwei Moleküle des Nitrokörpers als an der Reaktion beteiligt, so entsteht bei Auslösung eines Sauerstoffatomes eine Klasse von Verbindungen, die unbekannt ist, jedoch als niedrigste Reduktionsphase angesehen werden kann. (R bedeutet ein aromatisches Radikal):



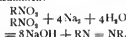
Bei Entfernung von zwei Sauerstoffatomen aus zwei Molekülen des Nitrokörpers resultiert der Nitrosokörper:



und bei Loslösung von drei Sauerstoffatomen der Azoxykörper:



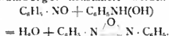
Endlich bei Entziehung aller Sauerstoffatome treten die Reste RN = = NR nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung zum Azokörper zusammen:



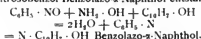
Das Natrium in alkalischer Lösung wirkt also ebenso wie der Wasserstoff in saurer, es bilden sich Nitroso-, Azoxy- und Azoverbindungen. Nach Löb besteht die wahre Reduktion in alkalischer Lösung in der Bildung von Azoxy- und Azokörpern und beruht die Thatsache, dass auch Hydrazo- und Amidoverbindungen auftreten, auf der weiteren Einwirkung von Wasserstoff auf den Azokörper, wenn eine Reduktion durch Natrium nicht mehr erfolgen kann, d. h. also wenn die typische Reduktion in alkalischer Lösung beendigt ist.

Haber (Ztschr. f. El. 1898, 506) zeigt ebenso wie bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung, dass die Bildung der Reduktionsprodukte vom Potential der Elektrode abhängt. Er unterwirft zu diesem Zwecke die alkoholisch-alkalische Lösung von Nitrobenzol (25 g Nitrobenzol, 50 g Wasser, 350 g Alkohol und 40 g Aetznatron) der elektrolytischen Reduktion mittelst einer platinierten Platinelektrode und misst die verschiedenen Kathodenpotentiale mit Hilfe einer Zehntelnormalelektrode. Die Reduktionsenergie wird durch kathodische Polarisation mittelst einer äusseren Stromquelle allmählich gesteigert, indem die platinierte Platinelektrode, welche anfangs in der Lösung ein Potential von — 0,72 Volt gegen die Zehntelnormalelektrode zeigt, immer negativer wird und bis auf — 1,29 Volt gebracht werden kann.

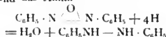
Haber erhielt nun bei einem Versuche unter Anwendung eines bestimmten Kathodenpotentiales gegen die Zehntelnormalelektrode hauptsächlich Azoxybenzol neben Azobenzol, Hydrazobenzol und Anilin. Das Auftreten von Azoxybenzol ist nach Haber's Untersuchungen auf die Kondensation von Nitrosobenzol mit Phenyl · β · Hydroxylamin zurückzuführen, eine Reaktion, die schon früher von Bamberger konstatiert worden war:



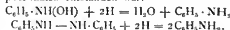
Dass das Nitrosobenzol bei der Reduktion in alkalischer Lösung vorübergehend als Zwischenstufe in der Lösung vorhanden ist, konnte Haber nachweisen, indem er Nitrobenzol unter Zusatz von α-Naphthol und Hydroxylamin reduzierte, wobei aus dem Nitrosobenzol Benzolazo-α-Naphthol entstand.



Isolieren lässt sich das Nitrosobenzol nicht, da es bei der Reduktion überhaupt nur in Spuren auf eine messbare Zeit bestehen kann. Das Phenyl-β-Hydroxylamin wurde vor kurzem von Haber und Schmidt bei der elektrolytischen Reduktion einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Nitrobenzol in grösserer Menge isoliert (Ztschr. f. phys. Chemie 1900, 271), so dass also damit der Beweis seiner Bildung in alkalischer Lösung gegeben ist. Die Bildung des Hydrazobenzols ist auf die weitere Reduktion des Azoxybenzols zurückzuführen, während das Anilin



aus Phenylhydroxylamin und in Spuren auch aus Hydrazobenzol bei tieferen Kathodenpotentialen entstanden war:



Für die Azobenzolbildung kommen nach neueren Untersuchungen zwei Möglichkeiten in Betracht. Dasselbe entsteht nach den

Beobachtungen von Bamberger und Brady (Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 271) bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Phenylhydroxylamin, und könnte seine Bildung daher bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung in dieser Weise gedeutet werden:

$$2C_6H_5NH(OH) = 2H_2O + C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5.$$

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass die Azobenzolbildung auf den oxydierenden Einfluss des Nitrobenzols auf Hydrazobenzol in alkalischer Lösung zurückzuführen ist, eine Reaktion, welche auf rein chemischem Wege nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$2C_6H_5NO_2 + 3C_6H_5NH - NH \cdot C_6H_5 = 2C_6H_5N\overset{O}{\diagup\diagdown}NC_6H_5 + 3H_2O + 3C_6H_5N = NC_6H_5.$$

Versuche uber die Geschwindigkeit der beiden genannten Reaktionen haben Haber dazu geführt, die Azobenzolbildung in erster Linie der Einwirkung von Nitrobenzol auf Hydrazobenzol zuzuschreiben. Mit Rücksicht auf diese Ergebnisse seiner Untersuchungen hat Haber für die elektrolytisch̄e Reduktion in alkalischer Lösung folgendes Schema aufgestellt, in welchem die senkrechten Pfeile elektrolytische Reduktionsvorgänge, die schrägen rein chemische Reaktionen andeuten:

$C_6H_5NO_2$ ↓ C_6H_5NO ↓ $C_6H_5NH(OH)$ ↓ $C_6H_5NH_2$.

$C_6H_5NO_2$ ↙ $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$

C_6H_5NO ↙ $C_6H_5 \cdot N\overset{O}{\diagup\diagdown}N \cdot C_6H_5$ ↖ $C_6H_5NH(OH)$

$C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$ ↓ $C_6H_5NH - NH \cdot C_6H_5$ ↓ $C_6H_5NH_2$.

$C_6H_5 \cdot N\overset{O}{\diagup\diagdown}N \cdot C_6H_5$ ↓ $C_6H_5NH - NH \cdot C_6H_5$ ↖ $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$

Elektrolytische Reduktion fetter Nitrokörper.

Ueber die elektrolytische Reduktion fetter Nitrokörper liegen bislang nur sehr wenige Resultate vor. So enthält das Boehringersche Patent (D. R. P. 116492 und 117007) Angaben, nach welchen es auch gelingt, fette Nitrokörper in wässeriger oder alkoholisch-wässeriger Salzsäure gelöst oder suspendiert in fast theoretischer Ausbeute unter Anwendung von Zinnkathoden oder indifferenten Kathoden und Zusatz von Metallsalzen zu den entsprechenden Aminen zu reduzieren.

Allgemeine Gesetzmässigkeiten bei der elektrolytischen Reduktion fetter Nitrokörper hat Pierron (Bull. Soc. Chim. Paris 21, 780—785; Ref. Ztschr. f. El. 1900, 18) gefunden. Derselbe reduzierte den betreffenden Nitrokörper in 10 bis 15-prozentiger alkoholischer Schwefelsäure gelöst mit einer Nickelkathode bei einer Stromdichte von 4 bis 7,5 Amp. pro qdm und erhielt bei Temperaturen unter 20° β-Alkylhydroxylamine:

$$R \cdot NO_2 + 4H = H_2O + R \cdot NH(OH),$$

bei 70 bis 75° die Amine:

$$R \cdot NO_2 + 6H = 2H_2O + R \cdot NH_2.$$

Er konnte so aus Nitromethan CH_3NO_2 → β-Methylhydroxylamin $CH_3 \cdot NH(OH)$ und Methylamin CH_3NH_2 erhalten, ebenso aus: Nitroäthan $C_2H_5NO_2$ → β-Aethylhydroxylamin $C_2H_5NH(OH)$ und Aethylamin $C_2H_5NH_2$, und ferner aus n-Nitropropan

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2 \rightarrow \beta\text{-n-Propylhydroxylamin } CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH(OH)$$

und n-Propylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Wurde an Stelle der verdünnten Schwefelsäure konzentrierte Salzsäure oder 90prozentige Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit verwandt, so war der Reduktionsvorgang ein anderer. Im wesentlichen entstand ein Oxim, welches sich in Hydroxylamin und Aldehyd spaltete, so z. B.:

$$\underset{\text{Nitromethan}}{CH_3NO_2} + 2H = \underset{\text{Formaldoxim}}{CH_2 = NOH} + H_2O$$

$$CH_2 = NOH + H_2O = \underset{\text{Hydroxylamin}}{NH_2 \cdot OH} + \underset{\text{Formaldehyd.}}{H \cdot COH}$$

LEITUNGSWIDERSTAND BEZW. -VERMÖGEN VON METALLEN, LEGIERUNGEN UND GELÖSTEN ELEKTROLYTEN.

Von *Rudolf Mewes.*

I. Gesetze des Leitungsvermögens bei gleicher Temperatur nach Liebenow und Mewes.

Bereits mehrfach habe ich in der »Elektrochemischen Zeitschrift« auf das Ohm'sche Gesetz und im Anschluss daran auf die Tragweite der Leitungsgesetze für elektrische Vorgänge überhaupt und im besonderen für elektrochemische Vorgänge hingewiesen, da ja bei diesen es sich vorwiegend um elektrolytische Prozesse und somit um die dabei ins Spiel tretenden Widerstandserscheinungen des elektrischen Stromes handelt. Auch in einer längeren Arbeit über das Ohm'sche Gesetz in »Dinglers polytechnisches Journal« habe ich diese Fragen bereits berührt, aber noch nicht vollständig an der Hand des gesamten, ausserordentlich reichhaltigen Beobachtungsmaterials bewältigen können. Wenn dies auch in der vorliegenden Arbeit nicht möglich sein wird, so will ich doch versuchen, die in den genannten Zeitschriften angefangenen Untersuchungen zu erweitern und wenigstens in theoretischer Hinsicht zu einem gewissen Abschluss zu bringen suchen, wobei natürlich die früheren Arbeiten bezw. Andeutungen nach Möglichkeit Berücksichtigung finden müssen.

Beim Strömen der Elektrizität durch einen geschlossenen Leiter tritt infolge der bedeutenden Fortpflanzungsgeschwindigkeit des elektrischen Stromes, in Kupferdrähten immerhin noch 4000 bis 6000 km in der Sekunde, fast momentan ein stationärer Zustand ein, sodass in gleichen Zeiten durch jeden Querschnitt gleiche Elektrizitätsmengen hindurchfliessen. Die Menge der im Stromkreise fliessenden Elektrizität können wir, da wir ja nur Differenzzustände zu beobachten vermögen, nicht direkt messen. Wir müssen daher auf die Menge der fliessenden Elektrizität, die Stärke des galvanischen Stromes, genau in derselben Weise, wie dies bei der Wärme und beim Licht geschieht, aus den Wirkungen des Stromes schliessen; vorzüglich sind es zwei Wirkungen, welche man zur Messung derselben benutzt, nämlich die chemischen und die magnetischen Vorgänge, welche einerseits bei der Elektrolyse oder der Zersetzung binärer chemischer Verbindungen in ihre Elemente bezw. Radikale durch den Strom stattfinden, andererseits bei der Induktion und dem Elektromagnetismus in der Tangentenbussole oder im Galvanometer durch mechanische Arbeitsleistungen ausserhalb des Stromkreises wirksam werden.

Bei der ersten Art von Messapparaten, den Voltametern, erhält man, da die Wärmetönung der in Frage kommenden chemischen Verbindungs- und Scheidungsvorgänge, d. h. die ent- bezw. gebundenen Wärmemengen, durch die zahlreichen Beobachtungen der Chemie, insbesondere der Thermochemie, genau bekannt sind, den Bruchteil der elektromotorischen Kraft E, welcher in der Zeiteinheit wirklich durch den Stromkreis hindurchgegangen ist, direkt in Wärmemass.

Bezeichnet man nun die elektromotorische Kraft des bei einem bestimmten Versuche gebrauchten galvanischen Stromes mit E, die Summe der Widerstände mit W, so erhält man für die Menge der in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt des Drahtes strömenden Elektrizität

$$e = E\,(W). \qquad 1)$$

Befindet sich in dem Stromkreis eine Zersetzungzelle (Voltameter), so wird in derselben in der Zeiteinheit durch die strömende Elektrizität eine gewisse Quantität J Knallgas entwickelt; die Beobachtung ergiebt weiter, dass die Menge des entwickelten Knallgases der Dauer des Stromdurchganges direkt proportional ist. Da bei konstantem Stromdurchgange in gleichen Zeiten die gleiche Elektrizitätsmenge den Stromkreis durchfliesst, so folgt aus dieser Beobachtung, dass die Menge des entwickelten Knallgases der Menge der strömenden Elektrizität proportional ist. Das Gleiche muss auch stattfinden, wenn in gleichen Zeiten den Stromkreis verschiedene Elektrizitätsmengen durchfliessen, oder es muss die in gleichen Zeiten den Stromkreis durchfliessende Elektrizitätsmenge der Menge des entwickelten Knallgases proportional sein. Ist J die in der Zeiteinheit entwickelte Knallgasmenge, a eine Konstante, so muss

$$J = ae = aE\,(W) \qquad 2)$$

sein.

Da J die durch den Stromkreis wirklich hindurchgegangene, E die erzeugte Elektrizitätsmenge ist, so muss die aus dem

Stromkreis nach aussen ausgestrahlte bezw. in irgend einer Form nach aussen abgegebene Elektrizitätsmenge, wenn J und E in Wärmemass gegeben werden, für die Zeiteinheit gleich dem Unterschiede beider Grössen sein. Aus Gleichung 2 folgt

$$E\,J = W\,a \text{ oder } E - J : W - a = J : a$$

d. h. $$V = E - J = (W - a)\,J : a \qquad 3)$$

Die nach aussen abgegebene Elektrizitätsmenge $V \cdot E - J$ kann jedoch mit Hilfe der Tangentenbussole oder eines Galvanometers gemessen werden. Bezeichnet man die abstossende Kraft einer Tangentenbussole mit i, so muss, wenn diese abstossende Kraft der in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt des Drahtes strömenden Elektrizität e proportional ist,

$$i = b \cdot e = b\,\frac{E}{W} \qquad 4)$$

sein, da eben die durch den Draht strömende Elektrizität es ist, welche die Ablenkung hervorruft. Streng genommen, trifft diese allgemein in den physikalischen Lehr- und Handbüchern angeführte Begründung der Gleichung 4 nicht zu; denn in Wahrheit wird die Ablenkung der Magnetnadel in der Tangentenbussole durch die aus dem Stromkreise austretende Elektrizitätsmenge $E - J$ bewirkt. Man muss daher richtiger setzen

$$i = b\,\frac{E - J}{W} = \frac{b \cdot V}{W} \qquad 5)$$

Es scheint hier ein wichtiger Punkt vorzuliegen, der meines Wissens noch nicht berücksichtigt worden ist. Aus Gleichung 4 folgt

$$\frac{E}{i} = \frac{W}{b} \text{ oder } E - i : W - b = i : b,$$

d. h. die im Stromkreis gebliebene Elektrizitätsmenge

$$J = E - i = \frac{W - b}{b} \cdot i \qquad 6)$$

Aus Gleichung 2 und 4 folgt

$$\frac{i\,W}{b} = \frac{J\,W}{b} \text{ oder } \frac{i}{J} = \frac{b}{a} \qquad 7)$$

Das Verhältnis der Konstanten b und a giebt somit das Verhältnis der ausgestrahlten zur fortgeleiteten Elektrizitätsmenge an. Aus Gleichung 3 und 5 folgt dagegen für dies Verhältnis

$$\frac{i}{J} = \frac{W - a}{a} \cdot \frac{b}{W} = \frac{b}{a} \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right) \qquad 8)$$

Die Gleichungen 7 und 8 fallen, da a im Verhältnis zu W eine kleine Grösse ist, ziemlich zusammen.

Aus den Gleichungen 2 und 4, welche bekanntlich zur Bestimmung der spezifischen Widerstände W und auch der elektromotorischen Kräfte E der galvanischen Säulen durch die Beobachtungswerte J und i dienen, geht hervor, dass die Begriffe w und E im engsten Zusammenhange miteinander stehen und einander gleichwertige Grössen darstellen. Da nun das Ohm'sche Gesetz von mir in einer besonderen Arbeit in der »Elektrochemischen Zeitschrift« auf die Vibrationstheorie zurückgeführt und durch dieselbe gesetzmässig erklärt worden ist, so muss sich diese Aufgabe auch für den damit in engstem Zusammenhange stehenden elektrischen Widerstand lösen lassen.

C. Liebenow suchte diese Aufgabe in seiner Arbeit »Ueber den elektrischen Widerstand der Metalle« (Zeitschrift für Elektrochemie, Jahrgang 1897, No. 8 und 9) von thermoelektrischen Gesichtspunkten aus durch die Annahme zu lösen, dass die an festen Metallen stattfindenden Erscheinungen so vor sich gehen, als ob thermoelektrische Gegenkräfte die schnelle Verschiebung der Elektrizität in diesen Leitern verhindern, und geht bei seinen Entwickelungen von der alten Dalton'schen Atom- und Molekültheorie aus, nach welcher die kleinsten Teile eines festen Metalles selbständige Körperchen von sehr kleinen Dimensionen, nämlich Moleküle, sind und letztere selbst im allgemeinen aus noch kleineren, nicht weiter teilbaren Körperchen, den chemischen Atomen, bestehen.

Aus dem Gemisch zweier Metalle, in welchem keinerlei Veränderung der Moleküle stattgefunden haben möge, denkt er sich einen unendlich dünnen Cylinder herausgeschnitten, dessen Radius gegenüber die Dimensionen eines Moleküls noch sehr gross erscheinen. Ein solcher Faden, der abwechselnd aus molekularen Teilen (Atomen) der beiden Metalle bestehen soll, gleicht somit einer Thermosäule, die aus zwei Metallen in wechselnder Reihenfolge aufgebaut ist. Lässt man durch einen solchen Metallfaden einen elektrischen Strom hindurchgehen, so muss an denjenigen Stellen, in denen sich die Teilchen der beiden Metalle berühren, die bekannte Peltier-Erscheinung stattfinden, da kein Grund vorhanden ist, warum die bei grösseren Massen beobachteten Vorgänge nicht auch bei den Bestandteilen, den Molekülen, unter sonst gleichen Bedingungen auftreten sollen.

Die Gesetze derartiger Thermosäulen entwickelt Liebenow a. a. O. sowohl für Elemente von gleicher, als auch für solche von ungleicher Länge. Da der letztere Fall nur eine mathematisch verwickeltere Behandlung erfordert, im übrigen aber zu dem-

selben Ergebnis führt, wie der einfachere Fall, in welchem die Elemente gleiche Länge besitzen, so sollen hier nur die einfacheren Entwickelungen und zwar wörtlich wiedergegeben werden, da sich dieselben wegen ihrer Einfachheit kaum kürzer darstellen lassen und für das Verständnis das Folgende absolut nötig sind.

Der der Abhandlung zu Grunde gelegte Metallfaden besteht aus miteinander abwechselnden Elementarblättchen α β, α_1 β_1, α_2 β_2 u. s. w. von der Dicke $d\,l_\alpha$ bezw. $d\,l_\beta$ und dem Querschnitt q, während der ihn durchfliessende Strom die konstante Intensität i besitzt.

»Ist die Länge der ganzen Säule gleich 1, so ist, wenn

$$\Sigma\, d\, l_\alpha = n \qquad 1')$$

gesetzt wird,

$$\Sigma\, d\, l_\beta = 1 - n \qquad 2')$$

»Die Gesamtzahl aller Plattenpaare (Elemente) sei m; es ist also m eine sehr grosse Zahl. Der Strom i, welcher die Plättchen senkrecht zu ihren Berührungsflächen durchfliesst, möge die bekannte Peltier-Erscheinung in ihnen hervorrufen, d. h. er möge bewirken, dass etwa an allen ungeraden Berührungsflächen (Uebergang von α zu β) in der Zeiteinheit die Wärmemenge w_1 entwickelt werde, während gleichzeitig an allen geraden Berührungsflächen (Uebergang von β zu α) die Wärmemenge w_2 verschwinde.«

»Von dieser Wärmemenge setze ich voraus, dass sie überall nur in einerlei Weise von der Temperatur abhänge, d. h. dass bei einer bestimmten Temperatur die bei gleicher Stromstärke je nach der Richtung des Stromes erzeugte oder absorbierte Wärmemenge stets dieselbe sei. Man kann dann setzen

$$w = i\, \rho\, (T) \qquad 3')$$

Ich setze ferner voraus, dass Funktion $\rho(T)$ sich überall stetig mit der absoluten Temperatur T ändere, und dass die Temperaturdifferenz zwischen den Endflächen des einzelnen Plättchens stets nur sehr klein bleibe; dann ist auch $\psi(T_1) - \psi(T_2)$ sehr klein und man kann zunächst ohne merklichen Fehler setzen $w_1 - w_2 = 0$.«

»Ich betrachte nun ein einzelnes Plattenpaar (Element). Es stelle das Rechteck A C G E einen Längsschnitt desselben dar. B F ist die Projektion der Berührungsfläche des Plättchens α mit dem Plättchen β. In B F finde Wärmeentwickelung, in A E und C G Wärmeabsorption statt. Denkt man sich durch die Mitte der Plättchen parallel zu den Berührungsflächen Ebenen (b f, c g, d h) gelegt, so stellen dieselben Ebenen dar, in welchen sich die Temperatur nicht ändert, solange $w_1 = w_2$, d. h. solange die in den Berührungsflächen entwickelten Wärmemengen gleich den absorbierten sind. Ferner sind die Abschnitte a b f e, b c g f und c d g h Abschnitte von gleicher Wärmekapazität. Ist k^1 die spezifische Wärme des Metalls α und k_2 diejenige des Metalles β, sind ferner s_1 und s_2 die spezifischen Gewichte dieser Metalle, so ist die Wärmemenge, welche nötig ist, die Temperatur des Plättchens α um 1° C. zu erhöhen,«

$$k^1 = s^1\, k^1\, p\, d\, l_\alpha \qquad 4')$$

»Ebenso ergiebt sich für das Plättchen β

$$k^2 = s^2\, k^2\, q\, d\, l_\beta \qquad 5')«$$

»Um die Temperatur eines Plattenpaares um 1° C. zu erhöhen, bedarf es also einer Wärmemenge

$$k = k^1 + k^2 = q\, (s^1\, k^1\, d\, l_\alpha + s^2\, k^2\, d\, l_\beta) \quad 6')$$

Wären daher die Ebenen b f und c g für die Wärme undurchlässig, so würde die in der kleinen Zeit d t in B F entwickelte Wärme d w hinreichen, um die Temperatur der beiden sich an die Fläche B F anschliessenden Halbplättchen b B f F und B c g F um $d\,T = 2\,\frac{d\,w}{k}$ zu erhöhen. Um den gleichen Betrag würde beim Stromdurchgang die Temperatur der von den Flächen a e und b f, sowie von c g und d h eingeschlossenen Abschnitte durch Wärmeabsorption in derselben Zeit d t sinken.

Sind dagegen in b f und c g keine für Wärme undurchdringliche Scheidewände vorhanden, so bleibt hier die Temperatur konstant. Nimmt man nun an, die Temperaturverteilung in den Plättchen sei von Beginn des Stromes ab eine lineare Funktion von $d\,l_\alpha$ resp. $d\,l_\beta$, so würde die Hälfte der eben genannten Wärmemenge nötig sein, damit die Temperatur an der Berührungsstelle B F um d T erhöht werde.«

»Bezeichnet man endlich diejenige Wärmemenge, welche durch Wärmeleitung in der kleinen Zeit d t aus der sich erwärmenden Hälfte in die sich abkühlende übergeht, mit $d\,w_1$, so ist die in der Zeit d t und B F durch den Strom bewirkte Vermehrung der Temperatur

$$d\,T = \frac{8}{k}\,(d\,w - d\,w^1) \qquad 7')$$

Um denselben Betrag sinkt die Temperatur in der gleichen Zeit d t in A E und C G. Ist endlich τ die Temperaturdifferenz, welche zur Zeit t zwischen der warmen und kalten Berührungsfläche stattfindet, so ist, wenn $d\,\tau$ die Vermehrung dieser Differenz in der kleinen Zeit d t bezeichnet,

$$d\,\tau = 2\, d\,T \qquad 8')$$

mithin nach Gleichung 7'

$$d\tau = \frac{8}{k}(dw - dw^1) \qquad 9')«$$

»Nun ist aber

$$dw = w\,dt \qquad 10')$$

$$dw^1 = \tau\left(\frac{q}{dl_\alpha}a + \frac{q}{dl_\beta}b\right)dt, \qquad 11')$$

wenn a und b die spezifischen Leitungsfähigkeiten der Metalle α und β für die Wärme (bezogen auf die Sekunde als Zeiteinheit) bedeuten, so dass man schreiben kann

$$d\tau = \frac{8}{k}\left[w - \tau\left(\frac{a}{dl_\alpha} + \frac{b}{dl_\beta}\right)q\right]dt \qquad 12')«$$

»Setzt man der Kürze halber

$$\frac{8}{k}w = r \qquad 13')$$

und

$$\frac{q}{w}\left(\frac{a}{dl_\alpha} + \frac{b}{dl_\beta}\right) = \mu \qquad 14')$$

so ist

$$d\tau = r(1 - \mu\tau)\,dt \qquad 15')«$$

»Hieraus ergiebt sich durch Integration unter Berücksichtigung, dass für $t = 0$ auch $\tau = 0$ wird,

$$\tau = \frac{1}{\mu}(1 - e^{-\mu r t}) \qquad 16')«$$

»Da nun

$$dl_\alpha = \frac{n}{m}$$

und

$$dl_\beta = \frac{1-n}{m}$$

ist, so erhält man, wenn man

$$\frac{a(1-n) + bn}{n(1-n)} = \rho \qquad 17')$$

und

$$\frac{8}{s^1k^1n + s^2k^2(1-n)} = \sigma \qquad 18')$$

setzt,

$$\tau = \frac{w}{m\rho q}(1 - e^{-\sigma\rho m^2 t}) \qquad 19')«$$

»Nun ist ferner erfahrungsmässig die elektromotorische Kraft π des einzelnen Thermoelements gleich der Temperaturdifferenz τ an den Endflächen multipliziert mit einem gewissen Faktor, welcher ausser von den gewählten Einheiten sowohl von der Natur der sich berührenden Metalle als auch von der mittleren Temperatur der beiden Lötstellen abhängt. Bezeichnen wir denselben mit $\varphi(T)$, so ist

$$\pi = \varphi(T)\,\tau \qquad 20')$$

$$\pi = \varphi(T)\frac{w}{m\rho q}(1 - e^{-\sigma\rho m^2 t}) \qquad 21')«$$

»Da in der ganzen Säule m Elemente hintereinander geschaltet sind, so hat man, um die durch Strom i in der ganzen Säule hervorgerufene Gegenkraft zu berechnen, den obigen Ausdruck mit m zu multiplizieren; also

$$\Pi = m\pi\varphi(T)\frac{w}{\rho q}(1 - e^{-\sigma\rho m^2 t}) \qquad 22')«$$

»Hierin ist m eine sehr grosse Zahl, während σ und ρ im allgemeinen von gewöhnlicher (endlicher) Grössenordnung sind. Mithin verschwindet das Glied $e^{-\sigma\rho m^2 t}$ bereits für sehr kleine Werte von t, und man erhält für endliche t:

$$\Pi = \frac{w}{\rho q}\varphi(T) \qquad 23')«$$

»Da ferner

$$w = i\,\psi(T),$$

siehe Gleichung 3', so ist

$$\Pi = \frac{i}{\rho q}\psi(T)\,\varphi(T) \qquad 24')$$

oder wenn

$$\psi(T)\,\varphi(T) = f(T),$$

$$\Pi = \frac{i}{\rho q}f(T) \qquad 25')«$$

»Setzt man ferner

$$\frac{f(T)}{\rho q} = r \qquad 26')$$

so ist hiernach

$$\Pi = r\,i \qquad 27')«$$

»Nennt man r den »scheinbaren Widerstand« der Säule, so erhält man für diesen Widerstand nach Einsetzung des Wertes von ρ nach Gleichung 17'

$$r = \frac{n(1-n)}{a(1-n) + bn}\cdot\frac{f(T)}{q} \qquad 28')«$$

»Ist endlich die Länge der Säule nicht, wie bisher angenommen, gleich 1, sondern gleich l, so sind in dem vorigen überall die Ausdrücke n und (1 — n) resp. m mit l zu multiplizieren, und man erhält statt der vorigen Gleichung

$$r = \frac{n(1-n)}{a(1-n) + bn}\cdot\frac{l}{q}f(T) \qquad 29')«$$

»Durch Einsetzen des Wertes aus Gleichung 29' in Gleichung 27' erhält man

$$\Pi = \frac{n(1-n)}{a(1-n) + bn}\cdot\frac{l}{q}\,i\,f(T) \qquad 30')«$$

Diese Gleichung hat die Form des Ohm'schen Gesetzes und gilt, wie Liebenow a. a. O. nachgewiesen hat, auch für Elemente von ungleicher Länge.

Nun ist aber $w_1 - w_2$ nicht genau gleich Null, sondern, wenn man $w_1 = w + dw$,

$w_2 = w - d\,w$ setzt, $w_1 - w_2 = 2\,d\,w$, während man durch Differentiieren der Gleichung 3'

$$d\,w = i\,\psi^1(T)\,d\,T$$

und aus Gleichung 20' mit Rücksicht auf

$$\pi = 2\,d\,T$$

die Gleichung

$$d\,T = \frac{\pi}{2\,\varphi(T)}$$

erhalt. Folglich wird

$$2\,d\,w = 2\,i\,\psi^1(T)\,d\,T = \pi\,i\,\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)} = w_1 - w_2.$$

Multipliziert man die in einem Elemente freiwerdende Wärme $w_1 - w_2$ mit m, so erhalt man die in der ganzen Saule in der Zeiteinheit freiwerdende Wärmemenge

$$W = m\,\pi\,i\,\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)} = \Pi\,i\,\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)}$$

oder, wenn W_t die in der Zeit t freiwerdende Wärme bezeichnet

$$W_t = \Pi\,i\,t\,\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)}$$

Da jedoch nach dem Joule'schen Gesetze die Wärmemenge welche durch einen elektrischen Strom erzeugt wird, unabhängig von der Temperatur ist und allein von $\Pi\,i\,t$ abhängt, so ist $\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)}$ eine Konstante «

Liebenow hat die Richtigkeit der von ihm theoretisch abgeleiteten Gleichung 30[1] durch die zahlreichen Beobachtungen von Matthiessen uber den Widerstand von Metalllegierungen bestatigt.

Elektrolyte und deren Lösungen hat, soweit mir im Gedächtnis ist, Liebenow nicht in Betracht gezogen, obwohl gerade die Schlussfolgerungen, welche er aus seinen Resultaten für die theoretische Auffassung der chemischen Grundstoffe und der chemischen Verbindungen gezogen hat, am allerersten gerade an den Widerstandsänderungen der Elektrolyte und deren Lösungen sich hätten experimentell prufen lassen. Dass eine derartige Beziehung auch fur die chemischen Verbindungen besteht, ergiebt sich aus den nachstehenden Beobachtungen, welche aus dem bekannten Tabellenwerk von Landolt und Börnstein entnommen sind. Von einer graphischen Darstellung dieser Versuche ist Abstand genommen worden, weil nur der aufsteigende Ast der Kurven und der Endwert des zweiten Kurvenastes vorliegt, die Zwischenglieder aber fehlen. Das Beobachtungsmaterial fur den aufsteigenden Kurvenbogen ist so reichhaltig, dass hier nur die wichtigsten und bekanntesten Elektrolyte als Beispiele angefuhrt werden können, nämlich Steinsalz, Zinkchlorid, Ammoniumnitrat, Kaliumchlorat, Kaliumnitrat und Natriumnitrat.

Elektrische Leitungsfahigkeit bezogen auf Quecksilber von 0°:

Elektrolyte	Prozentgehalt	Temperatur	Leitungsfahigkeit	Beobachter
NaCl und H_2O	0,00580	18,4°	$1038 \,.\, 10^{-11}$	Kohlrausch
	0,0058	18°	$1012 \,.\, 10^{-11}$	Sheldon
	0,0058	18°	$1000 \,.\, 10^{-11}$	Kraunhals
	0,0286	18°	$4490 \,.\, 10^{-11}$	Vicentini
	0,058	18°	$9600 \,.\, 10^{-11}$	Sheldon
	0,57	17,96°	$8643 \,.\, 10^{-10}$	Kohlrausch
	0,57	18°	$8650 \,.\, 10^{-10}$	Sheldon
	2,87	18°	$3795 \,.\, 10^{-9}$	»
	5,624	18°	$7020 \,.\, 10^{-9}$	Bender
	5,624	18°	$6965 \,.\, 10^{-9}$	Sheldon
	10	18°	$1132 \,.\, 10^{-8}$	Kohlrausch
	15	18°	$1535 \,.\, 10^{-8}$	»
	20	18°	$1830 \,.\, 10^{-8}$	»
	25	18°	$2012 \,.\, 10^{-8}$	Basehorn
	26	18°	$2016 \,.\, 10^{-8}$	Trötsch
	100 (fest)	20°	$1048 \,.\, 10^{-23}$	Curie

Elektrolyte	Prozentgehalt	Temperatur	Leitungsfähigkeit	Beobachter
$ZnCl_2$ und H_2O	0,00068	18°	$1173 \cdot 10^{-12}$	Kohlrausch
	0,0068	17,98°	$1023 \cdot 10^{-11}$	»
	0,068	17,89°	$9233 \cdot 10^{-11}$	»
	0,64	18,15°	$7707 \cdot 10^{-10}$	»
	5	18°	$4520 \cdot 10^{-9}$	Long
	10	18°	$680 \cdot 10^{-8}$	»
	20	18°	$853 \cdot 10^{-8}$	»
	30	18°	$866 \cdot 10^{-8}$	»
	40	18°	$790 \cdot 10^{-8}$	»
	50	18°	$589 \cdot 10^{-8}$	»
	60	18°	$345 \cdot 10^{-8}$	»
	100 (fest)	59°	$3981 \cdot 10^{-17}$	Foussereau
NH_4NO_3 und H_2O	0,008	15°	$1052 \cdot 10^{-12}$	Bonty
	0,4	15°	$4504 \cdot 10^{-10}$	»
	5	15°	$5530 \cdot 10^{-9}$	Kohlrausch
	10	15°	$1047 \cdot 10^{-8}$	»
	20	15°	$1930 \cdot 10^{-8}$	»
	30	15°	$2660 \cdot 10^{-8}$	»
	40	15°	$3158 \cdot 10^{-8}$	»
	50	15°	$2402 \cdot 10^{-8}$	»
	100 (fest)	44°	$1022 \cdot 10^{-14}$	Foussereau
$KClO_3$ und H_2O	0,0012	18,25°	$1256 \cdot 10^{-12}$	Kohlrausch
	0,012	18,69°	$1132 \cdot 10^{-11}$	»
	0,12	19,05°	$1067 \cdot 10^{-10}$	»
	1	18°	$8100 \cdot 10^{-10}$	Trötsch
	1,217	17,92°	$9253 \cdot 10^{-10}$	Kohlrausch
	3,004	18°	$2142 \cdot 10^{-9}$	Kraunhals
	3,9	18°	$292 \cdot 10^{-8}$	Trötsch
	5	15°	$344 \cdot 10^{-8}$	Kohlrausch
	5,913	18,213°	$400 \cdot 10^{-8}$	»
	100 (fest)	145°	$2523 \cdot 10^{-20}$	Foussereau
KNO_3 und H_2O	0,001	16,88°	$1306 \cdot 10^{-12}$	Kohlrausch
	0,01	17,11°	$1170 \cdot 10^{-11}$	»
	0,094	17,87°	$1116 \cdot 10^{-10}$	»
	0,944	18,4°	$9916 \cdot 10^{-10}$	»
	2	18°	$1680 \cdot 10^{-9}$	Trötsch
	4,895	18°	$4155 \cdot 10^{-9}$	Kraunhals
	5	18°	$4260 \cdot 10^{-9}$	Kohlrausch
	9,543	18°	$7510 \cdot 10^{-9}$	Kraunhals
	10	18°	$786 \cdot 10^{-8}$	Kohlrausch
	15	18°	$1112 \cdot 10^{-8}$	»
	20	18°	$1411 \cdot 10^{-8}$	»
	22	18°	$1523 \cdot 10^{-8}$	»
	100 (fest)	30°	$2939 \cdot 10^{-20}$	Foussereau

Elektrolyte	Prozentgehalt	Temperatur	Leitungsfähigkeit	Beobachter
$NaNO_3$ und H_2O	0,0008	17,69°	$1111 \cdot 10^{-12}$	Kohlrausch
	0,008	17,82°	$9802 \cdot 10^{-12}$	»
	0,08	17,95°	$9130 \cdot 10^{-11}$	»
	0,5	18°	$5231 \cdot 10^{-10}$	Kraunhals
	0,8	18,12°	$8193 \cdot 10^{-10}$	Kohlrausch
	5	18°	$4080 \cdot 10^{-9}$	»
	8,069	18°	$6110 \cdot 10^{-9}$	Kraunhals
	10	18°	$732 \cdot 10^{-8}$	Kohlrausch
	20	18°	$1219 \cdot 10^{-8}$	»
	30	18°	$1502 \cdot 10^{-8}$	»
	100 (fest)	52°	$6247 \cdot 10^{-20}$	Foussereau

Die vorstehenden Tabellen beweisen, dass für die Lösungen der Elektrolyte dasselbe Gesetz wie für die Metalllegierungen gilt, sind somit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des dritten Grundgesetzes aller Materie, dass die Atome bezw. Moleküle ihre sämtlichen Grundeigenschaften unter allen Umständen qualitativ und quantitativ unverändert beibehalten, mögen sie sich miteinander vermischen oder auch zu chemischen Verbindungen oder zu grösseren Atomkonglomeraten vereinigen.

Beim Zinkchlorid ($ZnCl_2$) liegt der Scheitelpunkt der Kurve bei einem Prozentgehalt der Lösung von 30% an $ZnCl_2$, von welchem Punkte ab nach beiden Richtungen hin das Leitungsvermögen abnimmt. Diese Abnahme erfolgt, dem abmindernden Verfahren der Natur entsprechend, in ganz gleicher Weise wie die Strahlung der Licht- und Wärmeschwingungen in einer der Amortisation ähnlichen Exponentialformel von der Form

$$L = la\left(1 + \alpha - \beta \frac{1}{p}\right)^{\frac{1}{p}}$$

bezw.

$$L = la\,(1 + \alpha - \beta\, p)^{p},$$

je nach der Wahl des Ausgangspunktes der Rechnung. Die Umrechnung der Beobachtungen nach diesen Formeln muss als zu zeitraubend für später aufgespart werden.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Trennung von Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege. Dimitry Balachowsky. (L'Electrochimie, VIII, 10, 202.

Es ist bis jetzt nur eine einzige rein chemische Methode bekannt, welche zur Trennung dieser beiden Metalle dient, die aber ziemlich langwierig und schwierig ist. Eine elektrolytische Methode haben wir aber noch nicht kennen gelernt; ja wir besitzen auch kein eigentliches Prinzip, nach welchem wir die Trennung der beiden Metalle erhalten sollten, ausser vielleicht desjenigen von Le Blanc, wonach das Verfahren der Elektrostenolyse anwendbar wäre, das in der Isolation des Kobalts in Gegenwart von Nickel besteht.

Bekanntlich liegt die Schwierigkeit des Problems in der Identität der meisten der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser beiden Metalle. Elektrisch schlägt man bei allen Methoden stets das Kobalt und Nickel auf der Kathode nieder mittels einer alkalischen Lösung und unter denselben Bedingungen, durch die gleiche Spannung und Stromstärke (3 Volt und 1 Amp. ND_{100}). Dieses Resultat stimmt überdies vollkommen überein mit der Theorie: denn die Potentialdifferenz, welche zum Niederschlagen eines Metalles erforderlich ist, wird ausgedrückt durch die Formel: *)

$$\pi = \frac{R\ T}{n_e\ F} \ln \frac{p}{P}$$

worin R T = die Gaskonstanten (die osmotische Arbeit), n_e = Wertigkeit, F = die Strommenge, d = den osmotischen Druck bedeutet.

Diese Werte sind für beide Metalle gleich.

In dieser Formel**) ist nur P, der Lösungsdruck, für beide Metalle ein wenig veränderlich. Dieser Unterschied ist 0,6 Atm., was für die

*) Le Blanc, Freudenberg, Z. f. ph. Ch. t. XII, 1893. Le Blanc, ibid. t. VIII, p. 229, 1891. Bodländer, Z. f. ph. Ch. XXVII, p. 229, 1894.

**) Neumann, Z. f. ph. Ch. t. XIX, p. 229, 1894.

beiden Potentiale für Co u. Ni einen Unterschied von 0,1 Volt ergiebt, z. B. ist für Co in $CoSO_4$

$$\pi = 1{,}92 \text{ Volt}; \pi_{Ni} = 2{,}09 \text{ Volt};$$
$$\triangle \text{ (Unterschied)} = 0{,}17 \text{ Volt};$$

für Co in $NiCl_2$

$$\Lambda = 0{,}03 \text{ Volt}.$$

Da man nun während der Elektrolyse am Anfang mit einer Losung von $^1/_{10}$ Konzentration arbeitet, und man zum Niederschlagen auch der letzten Spuren am Ende mit einer Losung von 0,000001 (normal) Konzentration arbeiten muss, so sieht man, dass in diesem Falle die Spannung für die zweiwertigen Metalle im Mittel 0,15 Volt beträgt und dass jeder Unterschied verschwindet.

Die vorliegende elektrolytische Methode der Trennung von Nickel und Cobalt besteht in Anwendung einer essigsauren Losung dieser beiden Metalle. Dieser Losung werden pro 0,3 g des Metalles 3 g Ammoniaksulfocyanat, 1 g Harnstoff und 1 bis 2 ccm Ammoniak, um den Ueberschuss der Essigsäure zu neutralisieren, beigesetzt. Die Spannung, mit welcher man arbeiten muss, muss im Maximum ein Volt, die Stromstärke 0,8 Amp. pro ND_{100} im Minimum erreichen, und die Temperatur muss 70 bis 80° betragen. Die erforderliche Zeit beträgt $1^1/_2$ Stunden.

Absolut notwendig sind 0,8 bis 1 Amp. ND_{100}. Thatsächlich haben wir bemerkt, dass man mit einer geringen Stromstärke (mit 0,4—0,5 Amp.) die Fallung der Co mit Ni erhalt; und nur mit einer Stromstärke von 0,8 Amp. erhält man die Trennung der Co von Ni. So ziehen die kleinsten Mengen von Fe, Mn, Bi eine beträchtliche Menge von Co mit sich, woraus sich die Notwendigkeit der äussersten Sauberkeit der Gefässe und der Reinheit der Reagenzien ergiebt.

Diese wichtige Rolle der Stromstarke ist in vielen Fällen beobachtet worden. Es ist anzunehmen, dass nur bei einer Stromstärke von 0,8 Amp. die Ionen in einem kompletten Zustande verbleiben, so dass ein Strom von 1 Volt Spannung sie nicht nach der Elektrode überführen kann. Man erhält daher den Kobaltniederschlag durch Verminderung der Stromstärke (0,2—0,6 Amp.) bei 0,8 Volt Spannung.

Bei Anwendung dieser Methode sammelt man das Schwefel enthaltende Nickel auf der Kathode, und man kann, gestützt auf die erhaltenen Resultate, schliessen, dass Nickel und Kobalt als Schwefelverbindungen gefällt werden; und zwar die Nickelverbindung bei einer Spannung von 1 Volt und die Kobaltverbindung bei einer solchen von 1,2 Volt.

Nachdem das Nickel auf diese Weise als Schwefelnickel getrennt war, wurde es depolarisiert oder vielmehr in 4 oder 5 ccm salpetrige Säure gelegt; der Schwefel wurde durch Filtration entfernt, die Losung bis zu 100 ccm eingedampft und mit Ammoniak neutralisiert.

Hierauf wurde nach der Classen'schen Methode elektrolysiert und zwar auf 0,4 g des Metalls 4—5 g oxalsaures Ammonium; 0,8—1 Amp. ND_{100}, 60—50°, 1,5—2 Stunden oder mittels der Methode des Verfassers auf 0,3 g des Metalls (Kobalt oder Nickel) in einer essigsauren und durch Ammoniak neutralisierten Losung 1 g Bernsteinsäure und 1,5 g Harnsäure. Man elektrolysiert unter folgenden Bedingungen: 70—80°, 3,5 Volt, 0,8—1 Amp. ND_{100}, 2 oder 3 Stunden lang für Kobalt und 4 Stunden für Nickel.

Die Reaktion muss stets saucr sein. Die vorliegende Methode ist insofern interessant, als sie die einzige unseres Wissens nach ist, die in einer angesäuerten Losung Nickel und Kobalt fällt. Die Moglichkeit einer solchen Methode wurde s. Z. von Fresenius & Bergmann[1]) bestritten.

Man verdampft schliesslich in einem Wasserbade die Losung, welche das Kobalt enthält, nachdem alles Nickel gefällt worden, bei Hinzufügung von 5 ccm von salpetriger Säure; und zwar dampft man die Losung bis zu 100 ccm ein. Man entfernt durch Filtration den Schwefel, neutralisiert mit Ammoniakcarbonat und elektrolysiert entweder nach der Classen'schen oder nach der neuen Methode.

Durch beide Methoden wurde das Gewicht des Nickels und des Kobalts, welche in den verdünnten titrierten Losungen dieser Salze enthalten waren, bestimmt.

In 100 ccm des essigsauren Salzes jeder Losung waren enthalten: 0,3015 g Ni, 0,2700 g Co.

Folgende Tabelle enthält die Angaben einiger Analysen, welche nach der neuen Methode ausgeführt wurden, bei 0,3 g Ni oder Co und 1 g Harnstoff, 3 g Ammoniumsulfocyanat, 1 Volt Spannung, 0,8 Amp., 1 Amp. von ND_{100} und einer Temperatur von 75—80°.

	Quantität der Salze.	Ni und Co mit Schwefel.	Ni und Co rein	
1°	10 Ni-Acetat	0,3650	0,3023	1°
	10 Co- »	0,3127	0,2725	
2°	10 Ni- »	0,3675	0,306	2°
	10 Co- »	0,3100	0,272	
3°	10 Ni- »	0,3640	0,305	3°
	10 Co- »	0,3152	0,275	
4°	20 Ni- »	0,7294	0,6014	4°
	10 Co- »	0,3217	0,2730	
5°	10 Ni- »	0,3742	0,3048	5°
	15 Co- »	0,3190	0,2721	

Diese neue Methode mit Ammoniaksulfocyanür hat übereinstimmende Resultate ergeben, namentlich für die Trennung von Eisen und Mangan. (Wir werden hierüber später ein Referat bringen und haben das Referat über diese frühere Arbeit des Verf. zum besseren Verständnis vorausgeschickt. D. Red.) —a.

[1]) Z. f. an. Ch. Bd. XIX, p. 315.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Thermosäule. — L. Gottscho in Charlottenburg. — D. R. P. No. 123146.

Die Erfindung hat den Zweck, die von der heissen Kontaktstelle bewirkte Wärmeabgabe möglichst einzuschränken. Hierzu dienen zwei Mittel. Einmal wird die den Heizraum umgebende Wärmeschutzmasse nur um die heissen Kontaktstellen gelegt. Zweitens beginnt die Verringerung des Querschnittes der Ueberleitung von der heissen zu der kalten Kontaktstelle spätestens beim Austritt aus der Wärmeschutzmasse.

Elektrischer Ofen zum Erwärmen beliebiger Gegenstände auf vorbestimmte Temperatur. — Adrien Grobet in Vallorbe, Schweiz. — D. R. P. No. 123729.

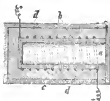


Fig. 14.

Der elektrische Ofen zum Erwärmen beliebiger Gegenstände auf vorbestimmte Temperaturen (z. B. beim Härten, Schmieden oder Anlassen von Metallen) besitzt eine Retorte *a* von beliebiger Form aus feuerfestem Material, welche mit einem in einen elektrischen Stromkreis eingeschalteten Widerstand *b* umwickelt ist und in einem sie umgebenden Gehäuse *c* so angeordnet ist, dass der Zwischenraum zwischen dem Gehäuse *c* und der Retorte *a* (bezw. dem Widerstande) durch einen schlechten Wärmeleiter *d* ausgefüllt wird.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden-Platten. — Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke, Aktien-Gesellschaft, vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin. — D. R. P. No. 123832.

Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17. Fig. 18.

Nach dem Verfahren werden durch Giessen, Pressen oder dergl. hergestellte gerippte Bleistreifen vom Querschnitt der Fig. 15 behufs Auseinanderhaltens der Rippen mit einem dünnen Ueberzuge von Superoxyd oder einer leicht löslichen Farbe versehen, dann in ihrer Längsrichtung ausgewalzt, so dass die Rippen dünner werden (Fig. 16 bis 18), und schliesslich werden aus den ausgewalzten Bleistreifen die gewünschten Sammlerplatten zusammengesetzt.

Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, dass die Rippen der auszuwalzenden Bleistreifen unter einem schiefen Winkel zur Plattenebene angeordnet werden.

Schaltungsvorrichtung zur selbstthätigen Verhinderung der Ueberladung von Akkumulatorenzellen. — Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktiengesellschaft in Dresden. — D. R. P. No. 124257.

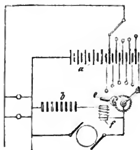


Fig. 18.

Im Stromkreis der Polarisationszelle *b* ist ein Elektromagnet *f* angeordnet, der, bei Ueberschreitung der Maximalspannung erregt, durch Anziehung des Ankers *e* in bekannter Weise einzelne Zellen oder die ganze Batterie *a* ausschaltet.

Verfahren zur Herstellung von gerippten Akkumulatorenplatten. — Akkumulatorenwerke Oberspree, Aktien-Gesellschaft in Oberschöneweide bei Berlin. — D. R. P. No. 124388 (Zusatz zum Patent 94654).

Die Abänderung des Verfahrens nach dem Hauptpatente besteht darin, dass der die Rippen aufstrehende Stahl in gewünschter Entfernung von der Kante seine Bewegung unterbricht oder unter Vollführung einer schwingenden Bewegung aus der Platte herausgehoben wird. Dabei kann der Stahl ebenfalls unter Vollführung einer Schwingung hinter der vorderen Kante in das Material einsetzen.

Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate. — Henry Carmichael in Boston, V. St. A. D. R. P. No. 124404.

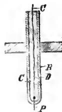


Fig. 19.

C ist ein gut leitender, jedoch chemisch leicht zerstörbarer Anschlussdraht, *P* ist ein Draht aus nicht angreifbarem Metall, etwa Platin, *B* eine Schutzhülle aus nicht leitendem Stoff, etwa Glas oder Porzellan. Die Neuerung besteht darin, dass der Zwischenraum zwischen dem Draht *C* und der Hülle *B* mit formlosem nichtleitendem Material *D* von zähflüssiger Konsistenz, z. B. Asphalt, Harz u. dgl., ausgefüllt ist. Diese Masse

schmiegt sich lückenlos am den Draht herum, so dass selbst, wenn die Hülle *B* Risse bekommt oder brüchig wird, die elektrolytischen Zersetzungsprodukte wie Chlor nicht zu dem leicht zerstörbaren Draht *B* gelangen können.

Verfahren der Extraktion von Zucker mittels Elektrizität. — Graf Botho Schwerin in Wildenhof. — D. R. P. No. 124430.

Zuckerrübenschnitzel werden in einem senkrecht stehenden flachen Kasten einem elektrischen Strom ausgesetzt. Die hintere Seite des Kastens besteht aus feinmaschiger Drahtgaze, die vordere Seite wird durch Filtertuch gebildet. An der Vorderseite ist der Kasten mit einem flachen Wasserkasten verbunden. In den Wasserkasten wird die positive Elektrode eingesetzt, und die hintere Drahtgazewand bildet die negative Elektrode. Während der Wirkung des Stromes tropft durch die Drahtgazewand eine grünbraune Lösung von ammoniakalischem Geruch und stark alkalischer Reaktion ab, welche neben dem Zucker Eiweisskörper in Form von Ammonium- und Natrium-Albuminaten gelöst enthält. Die Eiweissstoffe werden abgeschieden und für sich verwertet, aus der verbleibenden, nur noch wenig gefärbten Lösung lässt sich der Zucker leicht auskrystallisieren.

Verbesserte Elektrodenplatte für Sammlerbatterien. — Jean Baptiste Relin und Charles Adolphe Rosier in Levallois-Perret, Frankr. — D. R. P. No. 124480.

Die Elektrodenplatte besteht aus einem Bleirahmen von geeigneter Form, auf welchem schraubenförmig gedrehte Bandstreifen aus dünnem Blei in Reihen angeordnet sind. Die zu beiden Seiten des Rahmens hervorstehenden Schraubenwindungen der Streifen werden abgeplattet. Dabei werden durch vorhergehendes Bestreuen der Elektroden mittels einer granulösen widerstandsfähigen, die Windungen der Streifen ausfüllenden Masse (Salz u. dgl.) die inneren Hohlräume der Streifen bewahrt, so dass man nach dem darauf folgenden Auflösen der eingestreuten Masse eine poröse Elektrodenplatte von mässiger Stärke erhält.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. — Chemische Fabrik Griesheim-Electron in Griesheim a. M. — D. R. P. No. 124512.

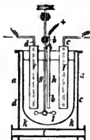


Fig. 20.

Das Verfahren besteht darin, dass in Lösungen des Chlorids eines Leichtmetalles oder anderer Halogensalze desselben oder eines Gemisches von solchen Bleiglätte, Mennige u. dgl. suspendiert und solche Lösungen nachher elektrolysiert werden.

Die praktische Ausführung dieses Verfahrens gestaltet sich beispielsweise folgendermassen:

In einem Gefäss *a* mit einer Lösung des betreffenden Salzes befindet sich die Anode *b* aus Platin oder Kohle und die Kathoden *c* und *d* zum Beispiel aus Eisen, welche in Holzrahmen *e* and *f* mit übergespannter Pergamenthaut *g* und *h* eingelassen sind. Das Gefäss steht in einem durch Dampfrohr *i* geheizten Wasserbade *k*. Ein Rührwerk *l* hält das in der Lösung suspendierte Bleioxyd in stetar Bewegung. Nach Einwirkung des elektrischen Stromes in der nach der angewendeten Menge des Bleioxyds und der benutzten Stromstärke berechneten Zeit wird die Lösung mit dem fein verteilten schwarzbraunen Superoxyd in Standgefässe abgehebert und absitzen gelassen. Die klar gewordene Lösung kommt wieder in das Reaktionsgefäss *a* zurück, wird mit frischer Bleiglätte versetzt und wieder elektrolysiert. Der schwarzbraune Schlamm des Superoxyds wird mehrere Male mit Wasser dekantiert, abgenutscht und getrocknet. Das Superoxyd bildet dann ein ausserordentlich fein verteiltes schwarzbraunes Pulver.

Zweipolige Sammlerelektrode — S. Lloyd Wiegand in Philadelphia. — D. R. P. No. 124516.



Fig. 21.

Die zweipolige Sammlerelektrode besteht aus einem trogförmigen Masseträger *b*, dessen Ränder *c* hakenförmig nach unten umgebogen sind, um dem die Ränder umgebenden und die Elektroden von einander isolierenden Rahmen *d* aus nicht leitendem Stoff einen guten Halt zu bieten. Der Rahmen wird, damit er sich innig an den Rand des Masseträgers legt, um diesen herumgegossen. Zu diesem Zweck wird eine zweiteilige Form *f*, *g* benutzt, die mit einer Eingussöffnung *i* versehen ist. In dem Rahmen *d* wird ein Kanal *n* vorgesehen, durch den bei der fertigen Elektrode der Elektrolyt eingeführt werden kann.

Sammlerelektrode. — Carlo Bruno in Rom. — D. R. P. No. 124515.

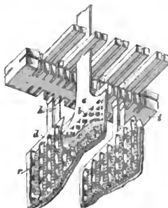


Fig. 22.

Die Sammlerelektrode ist mit einer gelochten Celluloidtasche *d* umgeben, welche Ansätze *h* aufweist, mittels welcher die Elektrode an der Tragleiste *t* aufgehängt wird. Durch das Gewicht der in der Tasche eingeschlossenen wirksamen Masse *c* werden die Seitenwände der Tasche stets gespannt gehalten und gegen die Masse *c* gedrückt. Hierdurch werden Verbiegungen der Elektrode nach Möglichkeit verhindert, und wird zugleich ein guter Zusammenhang zwischen Tasche *d*, wirksamer Masse *c* und dem dünnen, mit Zacken *b* versehenen Metallblech *a* geschaffen. Letzteres dient nur als Stromleiter, wird also nicht zum Aufhängen oder Tragen der wirksamen Masse benutzt. Die Tasche ist mit gewellten Streifen oder Rippen *r* versehen, welche die Seitenwände der Tasche versteifen und gleichzeitig beim Zusammenbau der Elektroden diese von einander trennen.

Verfahren zur Herstellung einer die Elektrodenplatten vollständig umschliessenden Celluloidhülle. — Baron Henry Texier d'Arnoult in Paris. — D. R. P. No. 124517.

Der die wirksame Masse umschliessende Rahmen des gitterförmigen Masseträgers wird mit einem mehrmaligen Celluloidanstrich an seinen Aussenseiten versehen. Darauf werden, während der Anstrich noch weich ist, die dünnen gelochten Celluloidplatten, welche die Breitseiten der Elektrode bedecken sollen, fest an den Rahmen angedrückt, wobei sie sich innig mit dem an dem Rücken fest anhaftenden Celluloidanstrich verbinden.

Negative Polelektrode für Zinksammler. — Leger Bomel und Bisson, Bergès & Co. in Paris. — D. R. P. No. 124518. (Zusatz zum Patente No. 96082.)

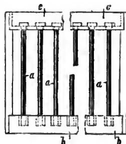


Fig. 23.

Ein Rahmen aus nicht leitendem Stoff umschliesst mehrere Zinkstäbe *a*. Die untere Rahmenleiste *b* ist mit Höhlungen versehen, die Quecksilber enthalten, in welches die Zinkstäbe eintauchen. Die obere Rahmenleiste *c* ist mit einer Längsnut versehen, in welche die oberen verbreiterten Enden der Zinkstäbe hineinragen. Die Nut ist mit Zinkamalgam gefüllt.

ALLGEMEINES.

Zur Bekämpfung der Bleierkrankungen gewerblicher Arbeiter. Das k. sächs. Ministerium des Innern hat den Vorschlägen des Landes-Medizinalkollegiums gemäss verordnet, dass die gewerblichen Betriebe, in denen die Arbeiter der Bleivergiftung ausgesetzt sind, besonders beaufsichtigt werden sollen. Soweit nicht vom Bundesrate besondere Vorschriften erlassen sind, ist namentlich die Einhaltung folgender Bestimmungen streng zu kontrollieren:

1. Arbeiten, bei denen Blei und Bleipräparate zur Verwendung kommen, dürfen nicht in Wohn- und Schlafräumen (sofern es sich nicht um Instandhaltung solcher Räume durch Maler usw. handelt) vorgenommen werden.

2. Die Arbeitsräume müssen stets möglichst rein gehalten und insbesondere die Fussböden durch tägliches Aufwaschen oder feuchtes Abwischen von dem sich ablagernden Bleistaub und sonstigen Bleiabfällen gereinigt werden. Auch sind die Räume täglich gründlich zu lüften.

3. Für die Arbeiter müssen genügende Wascheinrichtungen, sowie ein geeigneter Raum zum Ablegen und Aufbewahren ihrer gewöhnlichen Kleider vorhanden sein.

4. Die Arbeiter haben bei der Arbeit besondere Arbeitskleider zu tragen.

5. Das Tabakrauchen und Tabakkauen ist während der Arbeit zu unterlassen.

6. In den Arbeitsräumen dürfen Speisen und Getränke nicht aufbewahrt und nicht genossen werden.

7. Ihre Mahlzeiten haben die Arbeiter in einem hierzu besonders bestimmten, von den Arbeitsräumen vollständig getrennten Raume einzunehmen. Vor dem Essen müssen dieselben die Arbeitskleider ablegen, sich den Mund durch Ausspülen und Gurgeln mit reinem Wasser reinigen und die Hände und Gesicht mit heissem Wasser und Seife, und zwar die Hände unter Verwendung einer Bürste, sorgfältig waschen.

8. In gleicher Weise haben sich die Arbeiter vor dem Verlassen der Arbeitsstätte gründlich zu reinigen.

Ferner ist unter Umständen die Ueberwachung des Gesundheitszustandes der Arbeiter durch regelmässige periodische ärztliche Untersuchungen, die Ausschliessung nicht völlig gesunder Personen, jugendlicher Arbeiter und Frauen von der Beschäftigung in dem Gewerbebetrieb überhaupt oder von bestimmten Arbeiten, sowie sofortige Ausschliessung Erscheinungen von Bleikrankheiten zeigender Arbeiter von der bisherigen Beschäftigung bis zum Eintritt völliger Genesung ins Auge zu fassen. Auch sollen die Arbeiter vor Antritt der Beschäftigung vom Unternehmer über die Gefahr und ihre Verhütung aufgeklärt werden. Schliesslich sollen die Krankenkassenärzte bezw. Kassenvorstände verpflichtet werden, bei Kassenmitgliedern auftretende Bleivergiftungen alsbald der Polizeibehörde zur Anzeige zu bringen.

Ueber elektrische Schläge durch einen Strom mit einer Spannung von 500 Volt. Im elektrischen Laboratorium des Londoner Board of Trade (Handelsgericht) hat man kürzlich Versuche an Personen angestellt, um die Widerstandsfähigkeit des menschlichen Körpers beim Hindurchfliessen von elektrischen Strömen mit einer Spannung 100 bis 500 Volt kennen

Zwischen Finger und Finger			Zwischen Fuss und Fuss*)	
Milliampère	Zahl der Personen bei 100 Volt	Zahl der Personen bei 200 Volt	Milliampère	Zahl d. Personen bei 500 Volt
1,0	1	—	0,0	17
1,5	9	—	0,25	1
2,0	10	—	0,5	5
2,5	7	—	1,0	2
3,0	5	—	1,5	1
3,5	1	—	1,75	1
4,0	3	2	2,0	5
4,5	1	—	2,5	1
5,0	—	1	3,0	3
6,0	2	—	4,0	1
8,0	1	1	5,0	2
10,0	2	2	8,0	1
12,0	—	1	11,0	1
14,0	—	2	14,0	1
15,0	—	3	15,0	1
—	—	—	17,5	1
—	—	—	20,0	2
—	—	—	24,0	1
—	—	—	25,0	1
—	—	—	28,0	1
—	—	—	30,0	1
—	42	12	—	50

zu lernen. Der hierzu verwendete Apparat war sehr einfach, er besass eine Reihe von Kontakten, welche so gross waren, dass man sie mit dem Finger bedecken konnte, und ausserdem zwei kurze Stücke von Strassenbahnschienen. Ein Stromzeiger zum Anzeigen von Milli-Ampère war derart im Stromkreis angeordnet, dass die Einschaltung einer Person zwischen zwei beliebige Kontakte eine Ablesung ermöglichte. Es wurden Verbindungen zwischen Finger und Finger, zwischen Finger und Fuss und zwischen Fuss und Fuss hergestellt; die vorstehende Zusammenstellung giebt typische Daten von einigen der untersuchten Personen wieder. Bei der Herstellung der leitenden Verbindung zwischen Finger und Finger bestand bei dem beobachteten Versuch die Hauptschwierigkeit in der Scheu vor dem brennenden Gefühl an den Berührungsstellen; da diese aber klein waren, so war das Brennen nicht so stark, und man hielt daher um so leichter den Finger auf dem Kontakt. Bei der Benutzung der oben erwähnten Schiene zur Herstellung der leitenden Verbindung zwischen Fuss und Fuss war es weniger schwierig, allmählich Schuhe zu verwenden und eine Spannung von 500 Volt zu benutzen. Die obige Tabelle zeigt etwas merkwürdige Resultate; bei der Verbindung zwischen Finger und Finger ist zu erwähnen, dass die Grenze von 200 Volt nicht überschritten wurde. Die Finger-Fuss-Versuche zeigen jedoch, dass mehr als 90 % imstande sein würden, den Trolleydraht eines Strassenbahnsystems, ohne jeden Schaden zu nehmen, anzufassen, und dieser Umstand könnte in hohem Masse zur Beruhigung des Publikums beitragen. Betreffs des durch den Strom verursachten Gefühls im Verhältnis zu der hindurchfliessenden Strommenge ergiebt sich aus der Tabelle, dass bei dem grösseren Teil der untersuchten Personen der Stromdurchgang wenig Beschwerden verursachte; da ferner keiner jedenfalls mehr Strom, als er bequem ertragen konnte, aufnahm, so lassen sich die beobachteten Resultate als die thatsächlichen Wirkungen des Stromes auf den menschlichen Körper betrachten. (Elektrotechnischer Anzeiger nach »The Electrician«.)

*) Versuche bei Verbindung zwischen Finger und Fuss. — Bei 500 Volt wurden 32 untersucht, 14 Personen fühlten nichts, bei 18 Personen beobachtete man einen Strom unter 4 Milliampère. Von den 14 Personen, durch welche unvorbereitet Strom von 100 Volt hindurchging, zeigten 11 Strom von weniger als 5 Ampère.

Anstrich für Akkumulatoren-Räume. Die beim Laden von Akkumulatoren auftretenden schwefelsauren Gase zerstören sowohl alle ungeschützten Metallteile als auch Holz. Gewöhnliche Oelfarbenanstriche schützen nicht davor, auch Anstriche mit Kreosot bewähren sich schlecht. Dagegen hat sich, der »Deutschen Bauhütte« zufolge, ein Anstrich mit Teer oder Teerpräparaten als dauernd wirksam erwiesen.

Zahl der Chemiker. Es lebten 1897 nach einer Zusammenstellung von F. Fischer (»Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-Examens, Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1897) in Deutschland etwa 4000 akademisch gebildete technische Chemiker, während die Anzahl derjenigen, welche die Chemie nur als Wissenschaft pflegen, kaum 200 betragen wird. Von allen deutschen Chemikern mit akademischer Bildung sind also 95 % technisch thätig. — Fischer schätzt die Verteilung der 4000 technischen Chemiker folgendermassen: Chemische Grossindustrie 220; Kunstdüngerfabriken 90; Sprengstofffabriken 50; Schweelereien, Erdöl 50; chemische Präparate (anorgan.) 250; organische Präparate und Farbstoffe 1000; 405 Rübenzuckerfabriken und Raffinerien 300; Stärke, Dextrin, Gärungsgewerbe 50; Fettindustrie, Gerbereien, Färbereien 100; Hüttenwerke 400; sonstige Betriebe (zur Abrundung) 390; 380 Laboratorien und landwirtschaftliche Versuchsstationen 700; staatliche Betriebe 100; Apotheker (mit vollem Studium) 200; Assistenten von Hochschulen, später Techniker 100 — zusammen 4000.

Der Staat beschäftigt eine grössere Zahl von Chemikern. Nach H. Wichelhaus (Chem. Ind. 1897, 1) haben folgende Behörden Chemiker nötig: Reichsamt des Innern (Chem. des Patentamtes und des Gesundheitsamtes, Nahrungsmittelchemiker). — Kultusministerium (Chem. d. Wissensch. Deputation für das Medizinalwesen, Lehrer an den Universitäten, technischen Hochschulen u. s. w., Chem. d. königl. Museen). — Ministerium des Innern (Polizeichemiker), — Justizministerium (Gerichtschemiker). — Kriegsministerium (Lehrer an der Kriegsakademie, Chem. d. Versuchsstelle f. Sprengstoffe, der Munitions- und Gewehrfabriken). — Ministerium für Landwirtschaft (Lehrer an den landwirtschaftlichen und tierärztlichen Hochschulen, an den Forstakademien). — Finanzministerium (Chem. d. königl. Münze u. d. Zollverwaltung). — Ministerium der öffentlichen Arbeiten (Chem. d. technischen Prüfungsamtes). — Handelsministerium (Chem. der technischen Deputation f. Gewerbe, Lehrer an den Bergakademien, Chem. der Berg- und Hüttenverwaltung, der Porzellanmanufaktur, der technischen Versuchsanstalten, der Fabrikbeaufsichtigung [Gewerbeinspektion]). — Bayern und Baden haben ausserdem noch Chemiker bei der Verwaltung der Eisenbahnen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Jahrbuch der Chemie, Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer, Braunschweig, unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig, C. A. Bischoff-Riga, E. F. Dürre-Aachen, J. M. Eder-Wien, P. Friedländer-Wien, C. Haeussermann-Stuttgart, F. W. Küster-Clausthal, J. Lewkowitsch-London, M. Märcker-Halle, W. Muthmann-München, F. Röhmann-Breslau. X. Jahrgang. 1901. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis geh. 14 M., geb. in Leinwand 15 M., in 1/2 Frz. 16 M.

Das Jahrbuch der Chemie, auf dessen Vorzüge wir bereits früher unsere Leser mehrfach aufmerksam gemacht haben, tritt nunmehr mit diesem Bande in den 10. Jahrgang ein — wohl der sicherste Beweis für die steigende Beliebtheit und Anerkennung, deren sich dasselbe erfreut. Auch die Mitarbeiter sind zum grossen Teil dieselben geblieben wie früher, so dass die bewährte Bearbeitung des Stoffes und die vorzügliche Anordnung desselben auch in diesem Jahrgang sich den früheren Auflagen würdig anschliesst. Dabei ist jedoch, soweit es für thunlich erachtet wurde, neuen Anregungen in bester Weise Folge gegeben worden, so dass sich das Werk nunmehr als ein alter, lieber Bekannter präsentiert, der bei Beibehaltung der alten Art und Weise der Bearbeitung jedem Fortschritt Rechnung getragen hat. Es sei erwähnt, dass der Umfang, entsprechend den Fortschritten des Gebietes gegenüber früheren Jahrgängen, zugenommen hat, und so zweifeln wir nicht, dass das Jahrbuch von allen Fachgenossen auch in seiner neuen Auflage wieder freudig begrüsst werden wird.

Wüllenweber, F. W., Diagramme der elektrischen und magnetischen Zustände und Bewegungen, zugleich ein Beitrag zur Beantwortung der Fragen: »Was ist Elektrizität; was ist Magnetismus?« in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Experimental-Untersuchungen, mit ca. 60 Original-Zeichnungen auf 10 lithographierten Quarttafeln. Als Manuskript gedruckt. Leipzig 1901. Johann Ambrosius Barth. geh. 4 M., geb. 4,50 M.

Der Verfasser giebt in vorliegendem Werke eine bildliche Darstellung der elektrischen und magnetischen Zustände und Bewegungen und rückt dieselben unter einen einheitlichen Gesichtspunkt. Es ist das typographisch ausgezeichnet ausgestattete Werk ein interessanter Beitrag zu den modernen Ansichten über die Frage des Wesens der Elektrizität und des Magnetismus, der viel des Interessanten darbietet, und dessen Inhalt wir unseren Lesern schon um deswillen zum Studium eifrigst empfehlen, weil ja jede neue Ansicht und jede neue Hypothese sicherlich der eingehendsten Prüfung wert ist.

Uhland, Wilh. Heinr., Zivil-Ingenieur. **Kalender für Maschinen-Ingenieure 1902,** unter Mitwirkung bewährter Ingenieure. 28. Jahrgang, in zwei Teilen. 1. Teil: Taschenbuch, 2. Teil: Für den Konstruktionstisch. Preis gebunden 3 M., Lederband 4 M., Brieftaschenlederband 5 M. I. Teil. Stuttgart, Arnold Bergsträsser, Verlagsbuchhandlung A. Kröner.

Uhlands Kalender für Maschinen-Ingenieure ist eines derjenigen Werke, die jedem Techniker seit Jahren auf das beste bekannt sind, und deren Vorzüglichkeit durch die stets neuen Auflagen und die allgemeine Anerkennung, deren sie sich erfreuen, über jeden Zweifel erhaben ist. Es ist nicht nötig, dass wir über die Brauchbarkeit dieses Kalenders auch ein Wort nur verlieren, und wir begnügen uns deshalb, unsere Leser hiermit auf das Erscheinen der neuen Auflage aufmerksam zu machen.

Biedermann, Dr. Rudolf. Chemiker-Kalender 1902. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmaceuten, Hüttenmänner u. s. w. 23. Jahrgang, mit einer Beilage. Berlin, Verlag von Julius Springer. Preis in Leinen 4 M., in Leder 4,50 M.

Der Biedermann'sche Chemiker-Kalender erscheint nunmehr in 23. Auflage — gewiss ein Zeichen seiner allgemeinen Beliebtheit. Verschiedene Kapitel, wie das über Löslichkeit und Analyse, sind neu bearbeitet, ebenso verschiedene Kapitel über technisch-chemische Untersuchungen. Eine so wenig geklärte Sache, wie die Ionen-Reaktionen und ihre Rolle in der Analyse, hätten im Kalender wahrlich keine Aufnahme zu finden brauchen. Die von Rose, dem Vater der Analyse aufgestellten Grundsätze sind hinreichend klar und allgemein anerkannt, dass es wahrlich nicht nötig gewesen wäre, die neue Theorie von den Ionen-Reaktionen, die doch nur geeignet ist, Verwirrung anzurichten, und die für den praktisch und technisch arbeitenden Chemiker absolut keinen Wert hat, aufzunehmen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow,* Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21c. W. 17864. Verfahren zur Isolierung elektrischer Leiter. Clinton Edgar Woods, Chicago.

Kl. 21f. J. 6430. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen; Zus. z. Patent 120875. Dr. Alexander Just, Wien.

Kl. 48a. W. 17792. Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenhaken. Sally Marasohn, Gross-Gerau und Henry Wefte, Frankfurt a. M., Teatorstr.

Kl. 48a. E. 7879. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit von galvanisch stark vernickelten Blechen. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21b. B. 29168. Thermo-elektrische Batterie. Léon Bénier, Paris.

Kl. 21h. H. 25562. Elektrischer Sammler. Thorvald Tage, Agathon Hansen und Carl Christian, Frederik Ferdinand Petersen, Kopenhagen.

Kl. 21c. A. 8166. Flüssigkeitsanlasswiderstand für Elektromotoren. Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin.

Kl. 21h. J. 5974. Verfahren zum Graphitisieren von Kohlenelektroden. International Acheson Graphite Co., Niagara Falls, V. St. A.

Kl. 48a. M. 18341. Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Eisen. Jules Menrant, Arlont, Belgien.

Kl. 21c. Sch. 18000. Quecksilberschalter für zeitweise Stromschliessung. Theodor Schoen, Ohlauufer 38 und Wilhelm Loewen, Brunnenstrasse 31, Breslau.

Kl. 21f. H. 26781. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampen-Elektroden aus einem Karbid, welches von Wasser zersetzt wird. Dr. Hermann J. Kreyzer, Amsterdam.

Kl. 21f. H. 26782. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Bogenlampen aus einem Karbid, welches von Wasser zersetzt wird. Dr. Hermann J. Kreyzer, Amsterdam.

Kl. 21f. H. 26804. Verfahren zur Herstellung luftbeständiger Karbidelektroden für Bogenlampen. Dr. Hermann J. Kreyzer, Amsterdam.

Kl. 21f. S. 15089. Verfahren zur Vergrösserung der wirtschaftlichen Lebensdauer von elektrischen Glühlampen. Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Kl. 21h. G. 16139. Vorrichtung zum Erhitzen von Arbeitsstücken im elektrischen Bade; Zus. z. Anm. G. 14937. Joseph Giriot, Jumet, Belgien.

Kl. 12g. B. 28896. Verfahren zur Darstellung von Kontaktkörpern für den Schwefelsäureanhydridprozess. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 21b. H. 25747. Diaphragma für Kohle-Zinkelemente. Paul Hahn, Heiligenhaus b. Düsseldorf, und Hugo Lochner, Barmen-Rittershausen.

Kl. 21c. H. 26150. Elektrischer Widerstand mit pulverförmiger Widerstandsmasse. Robert Hopfelt, Berlin, Ansbacherstr. 33.

Kl. 21f. K. 20253. Nernstlampe, bei welcher der in einer luftleeren Birne befindlichen, aus Leiter zweiter Klasse bestehende hohle Leuchtkörper einen oder mehrere Leiter erster Klasse umschliesst. Joh. Jakob Knecht, Chemnitz, Kastanienstr. 39.

Kl. 21f. S. 14474. Verfahren zum Regenerieren elektrischer Glühlampen mit Kohlefaden und Kohlenwasserstoff-Atmosphäre. Alf. Sinding-Larsen, Fredriksvaern, Norw.

Kl. 12m. C. 99400. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd, Zus. z. Pat. 124512. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.

Kl. 21f. S. 14991. Verfahren zur Gewinnung eines Stoffes zur Herstellung elektrischer Glühkörper. Siemens & Halske, A. G., Berlin.

Kl. 48a. A. 8230. Aus einzelnen Lamellen bestehende Anode. Maurice d'Andrimont, Lüttich.

Kl. 48a. C. 10120 Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung. Hippolyte Georges Cassin, Paris

Erteilungen

Kl. 21c. 130 248. Flüssigkeitswiderstand für Gleichstrom. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 40a. 130 298. Verfahren der trocknen Sulfatisierung von Magnesium, Nickel, Kupfer in Erzen, welche diese Metalle und Eisen in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten. Siemens & Halske, A.-G., Berlin

Kl. 12h. 130 345. Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden. Max Haas, Aue i. S. und Dr. Felix Oettel, Radebeul b. Dresden.

Kl. 12l. B. 30458. Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien auf elektrischem Wege. Andre Brochet und Georges Ranson, Paris.

Kl. 21b. 130 522. Vorrichtung zum Einstreichen der wirksamen Masse in Sammlerelektroden. Theodore Peskatore, Manchester.

Kl. 21e. 130646. Elektrolytischer Elektrizitätsmesser. The Bastian Meter Company Limited, Kenthis, London.

Kl. 21f. 130657. Elektrische Glühlampe mit Nernstschem Leuchtkörper. Charles Borel, Lyon.

Kl. 21f. 130699. Verfahren zur Verstärkung von Kohlefäden und zur Regenierung abgenutzter Fäden elektrischer Glühlampen in ihrer Glocke. Ferdinand Fante, London.

Kl. 21f. 130709. Verfahren zur Herstellung von Karbidfäden aus Kohlefäden, die mit Metallsalzen getränkt sind. William Lawrence Voelker, London.

Kl. 21f. 130710. Vorrichtung zur Umwandlung mit Metallsalzen getränkter Kohlefäden in Karbidfäden. William Lawrence Voelker, London.

Kl. 21f. 130725. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren mit Aluminiumelektroden. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. 130727. Vorrichtung zum Anwärmen elektrolytischer Glühkörper. Dr. J. J. Rabinowicz, Oberroslau.

Kl. 21g. 130725. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren mit Aluminiumelektroden. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21h. 130599. Elektrischer Ofen, bei welchem das in einem ringförmigen Tiegel befindliche Schmelzgut von dasselbe durchfliessenden Induktionsströmen erhitzt wird. Societé Schneider & Co., Le Creusot, Frankreich.

Kl. 48a. 130605. Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H. Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 170481. Elektrische Bogenlampe mit Metallelektroden mit Vorrichtung zum gleichzeitigen Ein- und Ausschalten der Strom- und Kühlleitung mittels sich gegenseitig beeinflussender Kontaktfeder und Schlauchleitung. Elektrizitätsgesellschaft »Sanitas«, Fabrik für Lichtheilapparate und Lichtbäder, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21a. 169835. Elektrode für Körnermikrophone, bestehend aus einem mit Aushohlungen zur Aufnahme der Kohlenkörner versehenen Elektrodenkörper, der mit seinen scharfen Rändern unter Zwischenschaltung eines Stoffes, z. B. Filzschicht, an der Membran anliegt. Paul Marschner, Berlin, Köpenickerstr. 9h.

Kl. 21b. 109561. Trockenelement-Halter mit umlegbarem und seitlich verschliessbarem Gehäuse. Hilarius Propson, Trier, Metzelstr. 14.

Kl. 21b. 172427. Galvanisches Element, bei welchem der Zinkmantel und die Kohle unten auf einem Kreuz aus Isoliermaterial stehen und die Kohle oben in einen konischen Deckel fest eingekittet ist. Carl Müller, Gr. Lichterfelde, Chausseestr. 8.

Kl. 21b. 173193. Zinkelektrode für Ruhestrom-Elemente, mit einem Emailleüberzug am unteren Rande. Friedrich May, Halle a. S., Konigstr. 13

Kl. 21b. 172626. Aus einem gebogenen Stücke Draht geformte Polklemme mit oben Ösen geschlossenen, unten je nach dem Kopfe des Kohlenzylinders auseinandergebogenen Schenkeln. Helene Schels, geb. Bergler, München, Wortherstr. 32

Kl. 21b. 171815. Mit Mittelöffnung zum Halten der Kohle und Ansatzrändern an den Armen zum konzentrischen Halten des Zinkzylinders versehener isolierender Einsatzkörper für galvanische Elemente. Carl Kastner, Halle a. S., Friedrichstr. 56.

Kl. 21c. 172232. Vorrichtung zum Laden von Akkumulatoren an jeder brennenden Glühlampe, aus einem in die Lampenfassung lösbar hineinragenden Kontaktstück

mit zwei Polklemmen für die Sekundärbatterie. Julius Bnets, Gotha.

Kl. 21 c. 172 139. Elektrische Eisenbahnwagen-Beleuchtung durch Akkumulatoren, bei welcher sich metallene, mit je einem Endpol versehene Schienen der Batteriekästen auf Gleitschienen des Schutzkastens legen. Felix Heinrich Aschner, Berlin, Prenzlauer Allee 222, und Franz Christen, Charlottenburg, Berlinerstrasse.

Kl. 21 c. 172 002. Isolierklammer aus beliebigem Isoliermaterial zu Leitungen für schwache und starke Ströme, mit innerem Schraubengewinde, dazu gehörendem Aufschraubnippel und Verschlussring, welch letzterer auch allein mit dem Nippel als Isolierrolle verwandt werden kann. Jean Honbois, Cöln-Nippes, Neusserstrasse 225—229.

Kl. 21 c. 171 606. In die Mauer zu versenkender Befestigungsdübel für Isolatorenplatten u. dgl., aus einem Metallmantel und innerem Holzkern. W. Fetting, Breslau, Rhedigerstr. 12.

Kl. 21 c. 172 004. Installations-Dübel mit Aufschraubnippel für Isolierrollen, Klammern etc., aus einem Stück Eisen oder Stahl gestanzt oder gegossen. Ernst J. Honbois, Cöln-Nippes, Neusserstr. 229.

Kl. 21 d. 172 385. Stromabnehmerbürste, bei welcher ein dünnes Metallblech in einem Streifen um einen nicht leitenden Kern gewickelt wird, so dass kleine Zwischenräume zwischen den einzelnen Schichten entstehen. Paul Pfeiler, Breslau, Reichsstr. 5.

Kl. 21 e. 172 285. Umschalt-Prüfklemme, wobei die Einschalthebel durch ein Isolierstück verbunden sind, welches nach einer Seite eine Verlängerung besitzt. Paul Haves, Elberfeld, Altenmarkt 15.

Kl. 21 f. 172 238. Taschenetui mit elektrischer Batterie und Glocke. Karl Scharichs, Dresden, Kiefernstr. 2.

Kl. 21 g. 171 432. In Isolierflüssigkeit liegende Vorrichtung zur Unterdrückung des sekundären Schliessungs-Induktionsstromes von Funkeninduktoren. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

BRIEFKASTEN.

Wir erhalten folgende Zuschrift:

Sehr geehrter Herr Doktor!

In seiner Zeitschrift für Elektrochemie hat sich Herr Professor Dr. Abegg über meine Arbeit in der No. 1 Jahrg. 1902 der Elektrochemischen Zeitschrift wie folgt geäussert:

»Verfasser teilt mit, dass er „beinahe ein Anhänger der Dissociationstheorie geworden wäre", als er die Erklärung der Erscheinung, dass durch Zusatz von Salzsäure verdünnte Eisenchloridlösungen gelb werden, mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kennen gelernt habe, dass er aber glücklicherweise durch eigene Versuche über die Farberscheinungen davon abgehalten sei. Er führt eine Anzahl Versuche an und erklärt die Farbenreaktionen grösstenteils durch Anhydridbildung. Folgende neue Erklärung einer wohlbekannten Erscheinung dürfte als Beispiel vollkommen genügen. Wenn man zu der rosa Cobaltchloridlösung Salzsäure giesst, so wird die Lösung blau, es entsteht in der verdünnten Lösung das Anhydrid des Salzes!«

Zunächst will ich zur Sache selbst bemerken, dass es sich nicht bloss um eine Erscheinung, sondern um mehrere, mit einander übereinstimmende Erscheinungen handelt, die mich zur Annahme einer Anhydritbildung veranlassen mussten. Ich darf bemerken, dass ich nicht so rasch aus Annahmen feste Theorieen mache, wie dies von anderer Seite schon geschehen ist.

Nun frage ich aber den Leserkreis, was diese nichtssagenden Worte des Herrn Prof. Abegg sollen! Ist durch das Bekanntsein einer Erscheinung schon deren innerer Grund und Wesen erklärt, und ist dies die Methode der Ionier, Widersprüche klar zu legen? Ich nehme im Interesse des Herrn Prof. Abegg an: Nein, fordere ihn jedoch hiermit auf, mir zu erklären, warum immer wieder die Farbe des Anhydrits wiederkehrt, auch die sonstigen Widersprüche zu klären.

Im übrigen bitte ich Herrn Prof. Abegg um Entschuldigung, wenn ich von einer Dissociations-Theorie gesprochen habe. Ich wollte Dissociations-Hypothese schreiben. Eine Dissociations-Theorie, also eine strikte mathematische Ableitung fundamentiert auf einer oder mehreren Fundamentalerscheinungen, giebt es noch nicht, auch nicht in dem modernsten Lehrbuch der Elektrochemie. Oder mag mir Herr Prof. Abegg die Schlussgleichung einer solchen Theorie nennen, welche ausdrückt, dass die Ionen innerhalb einer zum elektrischen Strome nicht durchflossenen Lösung elektrisch geladen sind.

Was die Ionier wissen, sind Siedepunktserhöhungen, Gefrierpunktserniedrigungen, Leitfähigkeiten und vor allem die Lösungswärme, die sog. Ionisierungswärme (aber bloss die negative), dann kommt ein Sprung, eine Annahme, und die Dissociationstheorie ist fertig.

Sehr geehrter Herr Professor! Klären Sie die Widersprüche auf und beweisen Sie die Dissociation, und ich bin fest überzeugt, tausende Chemiker sind Ihnen dankbar, vor allem ich. Bemerken darf ich, dass ich genügend Integral- und Differentialrechnung, Differentialgleichungen und höhere Funktionstheorie verstehe, um Ihnen folgen zu können.

Und zum Schluss noch eine Episode über einen Ionier:

Ein älterer Dr. phil., Assistent und Privatdozent an der Technischen Hochschule in Ch., sagte mir eines Tages: Ja, dass Nickel in Anwesenheit von Borsäure aus Nickelsulfat so schön ausfällt, ist klar, denn das Nickel und die Borsäure sind eben dissociiert. Ich machte meine Einwendungen zur ganzen Dissociationsidee und fragte: Glauben Sie wirklich an die Dissociation?

Die Antwort war: Nein, eigentlich nicht.

So geschehen Wintersemester anno 1900 an der Techn. Hochschule in Ch.

Hochachtungsvoll!

Dr. Robert Pauli.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. Heft 3. Juni 1902.

ÜBER DIE ERNIEDRIGUNG DES GEFRIERPUNKTES IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON ELEKTROLYTEN.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.*

In einer früheren Arbeit[1]) zeigte ich, dass die Werte gewisser physikalischer Eigenschaften von verdünnten wässrigen Lösungen der Elektrolyte innerhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers durch eine einfache Funktion ihrer Konzentration und Ionisation ausgedrückt werden können.

Wenn P und Pw die Werte der Eigenschaft für die Lösung und für Wasser bezeichnen, ferner n die Konzentration, α der Ionisationskoeffizient und k und l die Konstanten (unten auf Ionisationskonstanten bezogen) für die fragliche Eigenschaft und für einen bestimmten Elektrolyten bei gegebener Temperatur sind, so hat die vorerwähnte Funktion folgende Form:

$$P = Pw + k(1 - \alpha)n + l\alpha n.$$

Wenn die Konzentration in Gramm-Aequivalenten pro Liter ausgedrückt ist, ist k der Beitrag, der von jedem Gramm-Aeqivalent des nichtgetrennten Elektrolyten zu dem Ueberschuss des Eigenschaftswertes für die Lösung über seinen Wert für Wasser hinzugefügt wird, und l derjenige, welcher von jedem Gramm-Aequivalent des getrennten Teiles herrührt. Der Ausdruck enthält die Annahme, dass bei genügender Verdunnung, wenn die Moleküle in solchen Entfernungen von einander sich befinden, dass ihre gegenseitige Wirkung vernachlässigt werden kann, der Ueberschuss des Eigenschaftswertes für die Lösung über den Wert für Wasser zu den Beiträgen hinzugefügt werden kann, welche von nichtgetrennten Molekülen und freien Ionen herrühren.

In der obenerwähnten Arbeit waren die erörterten Eigenschaften das spezifische Gewicht, Oberflächenspannung, Ausdehnung durch die Wärme, Viscosität und der Brechungsexponent.

In der vorliegenden Schrift will ich zeigen, dass derselbe Ausdruck auf den Gefrierpunkt anwendbar ist, und dass diese Kenntnis dazu benutzt werden kann, um angenäherte Werte der Erniedrigung des Gefrierpunktes pro Gramm-Molekül durch die nichtgetrennten Moleküle und pro Gramm-Ion durch die freien Ionen zu erhalten.

Die Beobachtungen, welche ich benutze, sind in meinem Laboratorium von E. H. Archibald[2]) und J. Barnes[3]) ausgeführt worden, und zwar von dem ersteren an Lösungen von Kalium- und Natriumsulfaten und von dem letzteren an Lösungen von Kalium- und Natriumchloriden und von Hypochlorid- und Schwefelsäure.

Beide bestimmten die äquivalente Leitfähigkeit ihrer Lösungen bei unendlicher Verdünnung und bei 0° C., um die Ioni-

[1]) Trans. N. S. Just. Sc., 9, 219, 1896/7; u. Phil. Mag. (5), 43, 46 u. 99, 1897.

[2]) Trans. N. S. Just. Sci., 10, 33, 1898—99.

[3]) ebend. 10, 139, 1899—1900.

sationskoeffizienten bei dieser Temperatur finden zu können; zu diesem Zwecke massen sie die Leitfähigkeit bei 18° und bei 0° für Reihen von verdünnten Lösungen, bei welchen das Verhaltnis dieser Leitfähigkeiten konstant wurde.

Bei der Annahme, dass dieses konstante Verhältnis fortdauert, war es also möglich, die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bei 0° aus seinem bekannten Werte bei 18°, wie er von Kohlrausch bestimmt worden, zu ermitteln.

Beide Experimentatoren führten also die Bestimmungen der Erniedrigung des Gefrierpunktes an Reihen von einfachen Lösungen und an Gemischen von einfachen Lösungen aus, während, um den Zustand der Ionisation sowohl der einfachen Lösungen als auch der Mischungen bestimmen zu können, sie auch die Leitfähigkeit der einfachen Lösungen bei 0° massen.

Die Bestimmungen der Leitfähigkeit wurden mittels der bekannten telephonischen Methode von Kohlrausch und die Gefrierpunktsbestimmungen mittels einer etwas modifizierten Form der Loomis-Methode ausgeführt. Die Ionisationskoeffizienten der einfachen Lösungen wurden gleich dem Verhältnis der äquivalenten Leitfähigkeit bei 0° zur äquivalenten Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bei 0° angenommen. Die Koeffizienten für die Elektrolyten in den Gemischen wurden von Archibald[4]) mittels einer früher von mir beschriebenen Methode, und von Barnes durch eine Modifikation der von ihm[5]) erfundenen Methode bestimmt, um jene Methode leichter da anwendbar zu machen, wo nur wenige Beobachtungen gemacht werden können.

Auf eine nähere Beschreibung der Anwendung jener Methoden und der Vorsichtsmassregeln, welche bei Ablesung der Beobachtungen zu treffen sind behufs Verringerung der Beobachtungsfehler, kann ich hier nicht näher eingehen, und verweise ich auf die oben erwähnten Arbeiten.

Anwendbarkeit des Ausdruckes auf einfache Lösungen.

Um zu finden, ob der obige Ausdruck für die Beobachtungen an den Lösungen irgend eines Elektrolyten passt oder nicht, kann man entweder die Methode der kleinsten Quadrate oder die graphische Methode anwenden.

Ich habe die letztere gewählt.

Wenn man den Quotienten aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Konzentration in Gramm-Aequivalenten pro Liter die äquivalente Erniedrigung nennt und mit δ bezeichnet, so nimmt die obige Gleichung folgende Form an:

$$\delta = k(1-\alpha) + l\alpha = k + (l-k)\alpha.$$

Wenn diese Gleichung also anwendbar ist, würde die Kurve, welche man bei graphischer Aufzeichnung der äquivalenten Erniedrigung und des Ionisationskoeffizienten erhält, bei genügender Verdünnung praktisch eine gerade Linie darstellen, d. h. sie könnte innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler durch eine gerade Linie dargestellt werden.

Nachdem ich diese Kurve für jede Reihe der Lösungen gezeichnet und den am meisten geradlinigen Teil derselben gefunden hatte, zeichnete ich die gerade Linie ein, welche am besten, so weit ich urteilen konnte, die Beobachtungen darstellte, und bestimmte die Werte der Konstanten k und l durch Ablesen der Werte δ und α für zwei Punkte der so gezeichneten Linie und durch Lösen der beiden Simultangleichungen, welche man durch Einsetzen dieser Werte in den Ausdruck für δ erhält.

Ehe ich jedoch diese Kurven darstellte, zeichnete ich, um die zufälligen Fehler der einzelnen Beobachtungen so weit wie möglich zu beseitigen, Kurven der Ionisationskoeffizienten und der äquivalenten Erniedrigungen in Verbindung mit der Konzentration, wobei ich für die letzteren nicht nur Archibald's und Barnes' Beobachtungen, sondern auch diejenigen von Loomis anwandte, mit denen sie besser übereinstimmten als mit denjenigen anderer Beobachter.

Die Ionisationskoeffizienten stimmten mit einander sehr überein, und nur in sehr wenigen Fällen bedurften die Werte, welche man direkt aus dem Versuch erhielt, einer geringen Korrektur, um sie mit den andern Werten derselben Reihe übereinstimmend zu machen.

Bei den Beobachtungen des Gefrierpunktes, welche, wie die erfahrensten Beobachter bestätigen, zufälligen Fehlern von beträchtlicher Grösse unterworfen sind, war es in einigen Fällen schwierig, eine möglichst flache Kurve mit Sicherheit einzuzeichnen.

In einigen von diesen Fällen halfen mir dazu die Beobachtungen von Loomis, wobei ich die interpolierten Werte anstatt der wirklichen Beobachtungen anwandte, als ich die Anwendbarkeit der obigen Gleichung prüfte.

In den folgenden Tabellen sind die direkt aus den Beobachtungen gewonnenen Werte wie die verbesserten Werte angegeben (letztere stehen in Klammern); die Beobach-

[4]) Trans. Roy. Soc. (2) 2, sec. 3, 65, 1896—97.
[5]) Trans. N. S. Just. Sci., 10, 113, 1899—1900.

tungen jedoch, auf welche sich die Korrekturen beziehen, sind nicht gegeben, ausser denjenigen, welche an den verdünnteren Lösungen gemacht worden sind.

Tabelle 1 enthält die Werte der Konstanten k und l für die verschiedenen Reihen der Lösungen und die beobachteten und berechneten Werte der äquivalenten Erniedrigung:

Tabelle I.
Aequivalente Erniedrigung für einfache Lösungen.

Konzentration (Gr. Aeq./L.)	Ionisationskoeffizient bei 0° C.	Aequivalente Erniedrigung Beobachtet	Berechnet	Differenz
1. Chlorkalium. (K Cl.) k = 2.032; l = 3.682.				
.03	.910	3.533	3.534	+0.001
.05	.892	3.504	3.504	±0.000
.08	.875 (.871)	3.470	3.469	−0.001
.1	.862	3.458 (3.454)	3.454	+0.000
.2	.832	3.398 (3.408)	3.405	−0.003
.3	.819	3.390 (3.388)	3.383	−0.005
.4	.804	3.372	3.359	−0.013
2. Chlornatrium. (Na Cl.) k = 2.071; l = 3.741.				
.03	.896	3.573 (3.567)	3.567	+0.000
.05	.877 (.8775)	3.536	3.536	+0.000
.08	.860 (.8595)	3.530 (3.505)	3.506	+0.001
.1	.850	3.515 (3.491)	3.490	−0.001
.2	.815	3.443	3.432	−0.011
.3	.787	3.431 (3.420)	3.385	−0.035
3. Chlorwasserstoffsäure. (H Cl) — 1. Reihe. k = 1.564; t = 3.664.				
.03	.966	9.593	3.593	±0.000
.05	.956	3.572	3.572	+0.000
.08	.942	3.544 (3.550)	3.542	−0.008
.1	.933 (.934)	3.552 (3.548)	3.525	−0.023
.2	.910	3.569	3.475	−0.094

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Konzentration (gr. eq. /l.)	Ionisationskoeffizient bei 0° C.	Aequivalente Erniedrigung Beobachtet	Berechnet	Differenz
4. Chlorwasserstoffsäure. (H Cl) — 2. Reihe. k = 1.433; l = 3.700.				
.0207	.971	3.638	3.634	−0.004
.0518	.955	3.595	3.598	+0.003
.0829	.941	3.569	3.566	−0.003
.104	.933	3.556	3.548	−0.008
.207	.909	3.585	3.494	−0.091
5. Kaliumsulfat. ($^1/_2$ K_2SO_4.) k = 1.097; l = 2.780.				
.050	.755	2.370	2.368	−0.002
.055	.748	2.356	2.356	±0.000
.060	.743	2.345	2.347	+0.002
.070	.732	2.327	2.329	+0.002
.080	.722	2.314	2.312	−0.002
.100	.705	2.285	2.284	−0.001
.200	.645	2.161	2.183	+0.022
.250	.629	2.118	2.156	+0.038
6. Natriumsulfat. ($^1/_2$ Na_2SO_4.) k = 1.098; l = 2.812.				
.050	.752	2.382	2.387	+0.005
.055	.743	2.371	2.372	+0.001
.060	.736	2.360	2.360	±0.000
.070	.722	2.340	2.336	−0.004
.080	.712	2.320	2.318	−0.002
.100	.694	2.286	2.288	+0.002
.200	.624	2.165	2.168	+0.003
.250	.600	2.120	2.126	+0.006
.300	.578	2.084	2.089	+0.005
.350	.561	2.045	2.060	+0.015
.400	.546	2.025	2.034	+0.009
.450	.535	1.993	2.015	+0.022
.500	.525	1.975	1.998	+0.023
.600	.511	1.925	1.974	+0.049
7. Schwefelsäure. ($^1/_2$ H_2SO_4.) k = 0.881; l = 2.746.				
.0406	.720	2.224	2.224	±0.000
.1016	644	2.084	2.082	−0.002
.1622	.609	2.017	2.017	±0.000
.204	.596	1.979 (1.988)	1.992	+0.004
.406	.569	1.940	1.942	+0.002
.608	.553	1.918	1.912	−0.006

Es ist unmöglich genau zu sagen, welches die Grenze des Fehlers in den obigen Beobachtungen der äquivalenten Erniedrigung ist.

Raoult[6]), der mit den besten Hilfsmitteln arbeitete und langjährige Erfahrungen besass, fand es für unmöglich, die Erniedrigung selbst innerhalb weniger als 0,0002 Grad zu bestimmen. Ein Fehler dieser Grösse würde bei den verdünntesten der obigen Lösungen etwa $^1/_5$ % und bei den stärkeren $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ % betragen. In den Werten der äquivalenten Erniedrigungen würde er 4 oder 5 Einheiten in der 4. Stelle bei den schwächsten Lösungen und 1 oder 2 bei den stärkeren betragen.

Junge Experimentatoren mit viel unvollkommeneren Apparaten können natürlich keine solche Genauigkeit erzielen wie Raoult, und wir können mit Sicherheit die Grenze des Fehlers der obigen Beobachtungen, ausser zufälligen Abweichungen, die überschläglich korrigiert wurden, auf 7 oder 8 Einheiten in der 4. Stelle für die schwächsten Lösungen und wenigstens 3 oder 4 für die stärkeren annehmen.

Bei solchen Werten für die Fehlergrenze liegen augenscheinlich für die verdünnteren Lösungen der meisten der obigen Reihen die Differenzen zwischen den berechneten und den beobachteten Werten innerhalb der Grenze. Mit anderen Worten: die Kurven, welche man durch das Aufzeichnen der äquivalenten Erniedrigung und Ionisationskoeffizienten erhält, sind praktisch gerade Linien bei genügend grosser Verdünnung, obgleich sie sich merklich in einem oder dem anderen Sinne krümmen, je nachdem die Verdünnung geringer wird.

Die Kurve für die Chlorwasserstoffsäure zeigt eine stärkere Krümmung als die andere und kann, selbst bei der grössten Verdünnung, kaum als gerade bezeichnet werden, obgleich sie sichtlich das Bestreben zeigt, geradlinig zu werden.

Von den beiden Beobachtungsreihen für diesen Elektrolyten, von denen beide dieselbe stark ausgeprägte Krümmung zeigen, wurde die erstere von Barnes bereits früher ausgeführt, die letztere dagegen später. Die zweite ist die zuverlässigere der beiden.

Die Beobachtungen der Erniedrigung bei Chlornatriumlösungen waren ebenfalls früher zu derselben Zeit gemacht worden und etwas fehlerhaft; als jedoch die Resultate von Loomis korrigiert waren, ergab die Kurve für diese Lösungen eine gerade Linie bis zu einer Konzentration von 0,1.

Die Chlorkaliumkurve ist bis zu einer Konzentration von 0,5 eine gerade Linie.

Die Kaliumsulfatkurve nimmt bei einer Konzentration von ungefähr 0,1 eine starke Krümmung an, während die Natriumsulfatkurve bei 0,3 eine weniger starke Krümmung aufweist.

Die Schwefelsäurekurve weist in jedem Teile der untersuchten Konzentrationsreihe geringe Krümmung auf.

Anwendung auf die Berechnung der Erniedrigung in Mischungen.

Die Beobachtungen, welche von Archibald und Barnes über die Erniedrigung in Mischungen angestellt worden, machen es möglich, eine strengere Untersuchung über die Anwendbarkeit des obigen Ausdruckes für P vorzunehmen.

Denn wenn er für die verschiedenen Reihen von einfachen Lösungen gilt, müsste die Erniedrigung $\triangle$ von komplexen Lösungen, die zwei oder mehr der obigen Elektrolyten enthalten, mittels der Gleichung

$$\triangle = k_1 (1 - \alpha_1) n_1 + l_1 \alpha_1 n_1 + k_2 (1 - \alpha_2) n_2 + l_2 \alpha_2 n_2 + \ldots$$

berechnet werden können, in welcher die entsprechenden Elektrolyte durch 1, 2 etc., die Konzentrationen der Lösung in Bezug auf sie mit n_1 n_2 u. s. w., ihre Ionisationskoeffizienten mit α_1 α_2 u. s. w. und die aus den Beobachtungen der einfachen Lösungen bestimmten Ionisationskonstanten mit k_1, k_2, l_1, l_2 u. s. w. bezeichnet sind.

Man darf natürlich nicht erwarten, dass die Erniedrigungen der Mischungen mit derselben Genauigkeit berechnet werden können wie bei den einfachen Lösungen; denn die Ionisationskonstanten sind nur annähernd bestimmt, und die Ionisationskoeffizienten können für komplexe und für einfache Lösungen nicht so genau bestimmt werden. Sie sollten aber wenigstens innerhalb der Konzentrationsreihe annähernd berechenbar sein, für welche der obige Ausdruck für δ bei einfachen Lösungen aller zusammensetzenden Elektrolyten gilt.

Die folgenden Tabellen zeigen, wie genau die Erniedrigungen für die untersuchten Mischungen berechnet werden können. Es seien hier noch einige Bemerkungen über die Bestimmung der Ionisationskoeffizienten gegeben.

Bei Kalium- und Natriumsulfatlösungen wandte Archibald zur Auffindung der Koeffizienten meine Methode an; bei den

[6]) Ztschr. f. phys. Chem. 27, 653, 1898.

Chlorid- und sauren Lösungen jedoch wandte Barnes die Kurven aus der Leitfähigkeit und Konzentration an, die viel flacher sind. Er benutzte hierzu eine verhältnismässig kleine Anzahl von Beobachtungen. Beim Aufzeichnen einer solchen Kurve mittels einer geringen Anzahl bestimmter Punkte ist der Verlauf der Kurve zwischen diesen jedoch mehr oder weniger willkürlich. Und bei der Bestimmung der Ionisationskoeffizienten mit Hilfe derartiger Kurvenstücke müssen die Koeffizienten natürlich von Fehlern beeinflusst sein, die an Grösse periodisch variieren.

Die Ionisationskoeffizienten, welche auf diesem Wege für eine Reihe von Mischungen bestimmt wurden, die zwei Elektrolyte enthielten, welche alle dieselbe Konzentration in Bezug auf den einen und verschiedene Konzentrationen in Bezug auf den andern hatten, werden dagegen eine wellige Kurve bilden, wenn sie durch die Konzentration in Bezug auf die zweiten Elektrolyten dargestellt ist.

Wenn die für die Chloridgemische unten angegebenen Ionisationskoeffizienten in dieser Weise behandelt werden, ergeben sie derartige wellige Kurven, und daher scheint die angegebene Methode etwas unzuverlässig zu sein.

(Schluss folgt.)

DIE MAXWELLSCHE THEORIE DER ELEKTRIZITÄT UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Gustav Platner.*

Als einziges für den Energieverbrauch bei der Elektrolyse massgebendes Moment kann nach der Theorie der freien geladenen Ionen nur die Reibung, welche dieselben bei der Wanderung nach den Elektroden zu überwinden haben, in Betracht kommen. Einen Massstab für diese bietet aber die Wanderungsgeschwindigkeit. Demnach sollten bei der Abscheidung der Ionen, da wo diese am grössten ist, auch der Energieverbrauch den geringsten Wert speziell bezüglich der Zersetzungsspannung aufweisen. Ein Blick auf die entsprechenden Grössen lehrt aber, dass dies durchaus nicht der Fall ist.

Die erwähnte Theorie kann daher die Energieverhältnisse unmöglich richtig angeben. Es soll daher hier eine Analyse dieser Prozesse vom Standpunkte der Maxwell'schen Theorie aus versucht werden.

Die Gleichungen von Maxwell[1]) lassen sich auf der alten bekannten Vorstellung der Elektrizität als einer strömenden Flüssigkeit aufbauen. Damit ist aber keineswegs gesagt, dass die elektrische Kraft nun auch wirklich auf einer fortschreitenden Bewegung, etwa einer Translation des Aethers beruht. Vielmehr ist dieselbe zweifellos nur vektorieller respektive cyklischer Art. Die erwähnte Auffassung hat indessen den Vorzug so grosser Anschaulichkeit, dass es sich empfiehlt sie als Bild beizubehalten. Nur darf man dann nie vergessen, dass der Ausdruck Strom, Strömung (»flux«) nur in dem Sinne gebraucht wird, dass darunter verstanden ist die zeitliche bezw. räumliche Aenderung eines Vektors, d. h. also einer Grösse, welcher ebenso wie einem Strom eine bestimmte Richtung, Sinn und Grösse zukommt.

Die Erscheinung, dass die Polarisationsebene des gradlinig polarisierten Lichtes gedreht wird, wenn die Strahlen in der Richtung magnetischer Kraftlinien verlaufen, weist darauf hin, dass um die Kraftlinien als Achse eine Drehung stattfindet. Die Eigenschaften der Dauermagnete lassen ferner nur dann eine Erklärung zu, wenn man annimmt, dass dabei keine neue Bewegung auftritt, sondern nur eine bereits vorhandene eine bestimmte Richtung erhalten hat.

Die Formeln, wie sie ursprünglich von Maxwell aufgestellt wurden, sind zum Teil noch etwas schwerfällig, mit unnötigem

[1]) Ausser den bekannten Werken von Maxwell wurde vorzüglich folgend Litteratur benutzt:

H. Ebert, Magnetische Kraftfelder, Leipzig 1897.
Kansenberger, Lehrb. der analytischen Mechanik.
H. Föppl, Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität. Leipzig 1894.
G. Kirchhoff, Mechanik. 1897.
E. Mach, Die Mechanik in ihrer Entwicklung. 1901.
H. Hertz, Gesammelte Werke.
Bd. II, Untersuchungen über die Ausbreitung der elektrischen Kraft. 1894
Bd. III, Die Prinzipien der Mechanik 1894.
Boltzmann, L., Vorlesungen über die Maxwell-sche Theorie. I. Teil 1891; II. Teil 1893.

Beiwerk versehen. Es beruht dies auf den Wandlungen, welche die Anschauung des Autors allmählich erlitten hat. Von der Vorstellung der Fernkraft ausgehend gelangt er schliesslich zu Formeln, welche eine solche ausschliessen. Es hält daher schwer, aus seinen Schriften über seine Meinung Klarheit zu gewinnen, zumal eine grosse Anzahl hypothetischer Vorstellungen, welche er selbst einmal als »somewhat awkward« bezeichnet, offenbar weil sie ihm nicht mehr zusagen, in seinem späteren grossen Werke fehlen. Jedenfalls hat er, wie auch Hertz betont, die Fernkräfte beseitigen wollen. Rudimente derselben bestehen freilich noch, z. B. in der Dielektrizitätskonstante des Aethers sowie dem Vektor potential. Diese beseitigt und die Maxwell'schen Gleichungen in reinerer Form dargestellt zu haben, ist das Verdienst von O. Heaviside, Cohn und besonders H. Hertz.

Der letztere verzichtet auf eine Ableitung der Gleichungen, stellt die nackten Formeln hin und begründet sie aus der Erfahrung. Das mag vorsichtig gehandelt sein, aber das Verstandnis und die Aufgabe für das Gedächtnis wird damit nicht erleichtert. Wie Ebert gezeigt hat, lassen sich aber die Formeln recht wohl in einfacher, verständlicher Weise ableiten. Auf dieser Grundlage soll zunächst im Folgenden versucht werden, die Ableitung noch einfacher und durch zweckentsprechende Vergleiche auch noch anschaulicher zu gestalten, damit diese hochwichtige Theorie, auch bei den Elektrochemikern immer mehr Gemeingut wird. Das wird nur dazu beitragen, Auswüchse, welche die elektrochemische Theorie leider gezeitigt hat, schneller zu beseitigen; auch wird dann wohl einmal der unerquickliche Zustand aufhören, dass der Elektrochemiker unter Elektricität etwas ganz anderes versteht, als der Physiker. An der Maxwell'schen Theorie ist nichts mehr zu rütteln. Damit ist ganz von selbst die Aufgabe gestellt, dieselbe auch für die Elektrochemie nutzbar zu machen. Verschiedene Ansätze hierzu habe ich schon früher gemacht in zusammenhängender Form in der Schrift: »Die Mechanik der Atome«[1]).

Masse, Raum und Zeit sind die Begriffe, auf welchen sich die Mechanik aufbaut, wie dies in mustergiltiger Weise Hertz in seinen Prinzipien der Mechanik zeigt. Sie sollen auch hier als Ausgangspunkt dienen. Bezeichnet m die Masse und v deren Geschwindigkeit, so heisst deren Produkt $m \cdot v = u$ die Bewegungsgrösse oder das Moment. Ist ds die in der Zeit dt zurückgelegte Strecke, so ist $\frac{ds}{dt} = v$ die Geschwindigkeit. Ferner ist in einem rechtwinkligen Koordinatensystem

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$$

also auch $\frac{ds^2}{dt^2} = \frac{dx^2}{dt^2} + \frac{dy^2}{dt^2} + \frac{dz^2}{dt^2}$. Es sind $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ die Koordinatengeschwindigkeiten. Um der Masse m die Geschwindigkeit v zu erteilen, ist eine Arbeit nötig $A = \frac{1}{2} m \cdot v^2$. Man bezeichnet dieselbe als die lebendige Kraft der Masse m. Es ist nach Obigem

$$A = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \right]$$

d. h. die lebendige Kraft ist gleich der Summe ihrer Komponenten nach den Koordinaten. Bezeichnet man die Koordinatengeschwindigkeiten $\frac{dx}{dt} = X$; $\frac{dy}{dt} = Y$; $\frac{dz}{dt} = Z$, so erhält man

$$A = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} m (X^2 + Y^2 + Z^2)$$

Die erste Maxwell-Hertz'sche Gleichung lautet nun:

$$A_e = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E}^2 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2).$$

Setzt man $\mathfrak{E} = v$; $\frac{\varepsilon}{4\pi} = m$, so stimmen beide Gleichungen völlig überein. Ebert findet hier nur eine formale Uebereinstimmung. Das ist zu wenig gesagt. Die Ausdrucke sind, was das wichtigste ist, auch aequivalent. Es ist also die elektrostatische Kraft $\mathfrak{E}$ als eine Geschwindigkeit (d. h. cyklische Intensität) anzusehen. Die Dielektrizitätskonstante $\frac{\varepsilon}{4\pi}$ entspricht einer Masse, in dem sie die Gesamtzahl der polarisierbaren Teilchen in der Volumeneinheit (cm^3) ausdrückt.

Die Arbeit bezw. lebendige Kraft A ist der Volumeneinheit aufgespeicherten elektrischen Energie A_e aequivalent. Der Gleichung $u = m \cdot v$ entspricht die analoge: $\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}$. Es wird die dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ also ganz passend als »dielektrisches Moment« bezeichnet. Da

$$A_e = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}^2 \text{ und } \mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}$$

[1]) G. Platner, Die Mechanik der Atome, Berlin 1901. Verl. M. Krayn.

ist, so ergiebt sich $A_e = \frac{1}{2} \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{E}$.

Aendert sich während der Zeit dt die elektrostatische Kraft $\mathfrak{E}$ um $d\mathfrak{E}$ und ist dA_e die entsprechende Aenderung von A_e, so erhält man: $\frac{dA_e}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \mathfrak{E} \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$. Die Aenderung von $\mathfrak{E}$ bewirkt aber einen Verschiebungsstrom, dessen Stromstärke i für die Flächeneinheit $I = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$ ist. Der Quotient $\frac{d\mathfrak{E}}{dt}$ entspricht also einer Beschleunigung $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ und die Stromstarke $\frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$ dem Kraftbegriff $m \cdot \frac{dv}{dt}$. Die Stromstärke des Verschiebungsstroms für die Fläche w ist $i_{versch.} = w \cdot \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$

Bei der Gravitation ist die Kraft repräsentiert durch das Gewicht p einer Masse m, also: $p = m \cdot g$. Wird dieses um die Höhe s gehoben, so ist die Arbeit

$$A = p \cdot s = \frac{1}{2} m \cdot v^2.$$

Ebenso wird die der Arbeit aequivalente elektrische Energie gemessen durch das Produkt aus Stromstärke (Gewicht, Kraft) und Spannung (Höhe, Strecke). Diese Vergleiche sind keineswegs müssig. Die gewöhnlichen Begriffe der Mechanik wie Geschwindigkeit, Masse, Gewicht, Kraft etc. sind jedermann geläufig. Die Ausdrücke für die entsprechenden elektrischen Grössen dagegen sind unbestimmt und zum Teil sogar widersinnig, so dass sie leicht zu unklaren Vorstellungen führen. Dies wird noch befördert zunächst dadurch, dass man diesen Grössen auch bestimmte Dimensionen beigelegt hat, z. B. für die elektrostatische Kraft: $\dim \mathfrak{E} = cm^{\frac{1}{2}} gr^{\frac{1}{2}} sec.^{-2}$. Dass diese völlig wertlos sind, braucht kaum noch betont zu werden. Föppl (l. c. p. 119) bezeichnet dieselben als zweifellos irrtümlich. Sodann wirkt die grosse Zahl der Bezeichnungen [1]) verwirrend. Mit den hier gewählten Beziehungen auf die mechanischen Grössen dürfte nicht nur das Verständnis erleichtert werden, sondern auch der Wert der Formeln sicherer sich bestimmen lassen.

Es sollen nun zunächst die beiden Hauptgleichungen der elektromagnetischen Kraft abgeleitet werden, da sie die Grundlage des ganzen Systems bilden. In einem Dielektrikum befinde sich ein gradliniger stromdurchflossener Leiter, welcher seine bekannte Wirkung der dielektrischen Polarisation auf dasselbe ausübt. Um ganz allgemeine Resultate zu erhalten, wird fernerhin auch angenommen, dass dem Medium eine gewisse Leitfähigkeit zukommt, deren Wert $\lambda = \frac{1}{W}$ ist. Ausser der dielektrischen Verschiebung wird dann auch noch eine bestimmte Menge Elektrizität fortwährend in Wärme umgewandelt. Man hat also einen Leitungsstrom und einen Verschiebungsstrom von einander zu trennen. Die Stromstärke des Leitungsstroms ist dann nach dem Ohm'schen Gesetze gegeben für die Flächeneinheit durch $I_{leit} = \lambda\mathfrak{E}$ und für die Fläche ω durch $i_{leit} = \omega\lambda\mathfrak{E}$. Die Stromstärke des Verschiebungsstroms hingegen hervorgegangen aus der Aenderung der elektrostatischen Kraft um $d\mathfrak{E}$ hat, wie bereits erwähnt, für die Fläche ω den Wert: $i_{versch.} = \omega \cdot \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$.

Die gesamte Stromstärke ist also

$$i = i_{leit} + i_{versch.} = w \left(\lambda\mathfrak{E} + \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d\mathfrak{E}}{dt}\right).$$

In dem Medium treten aber auch magnetische Erscheinungen auf. Die magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ entspricht hierbei der elektrostatischen $\mathfrak{E}$. Dagegen entspricht der dielektrischen Verschiebung die Magnetisierungsintensität oder magnetische Moment J. Beide sind durch die Gleichung $J = \varkappa\mathfrak{H}$ verknüpft worin $\varkappa$ die Susceptibilität ist. Ausser zu J steht die magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ noch in Beziehung zu $\mathfrak{B}$ der magnetischen Induktion durch die Gleichung $\mathfrak{B} = \mu \cdot \mathfrak{H}$. Es sind aber $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$ gleichartige Grössen und die Permeabilität μ hat lediglich den Wert einer Zahl. Da auf den Para- bezw. Dia-Magnetismus des

[1]) Für die Lektüre der einschlägigen Werke seien dieselben hier zusammengestellt:

	Vektor.	Komp.
Elelektromagn. Moment	$\mathfrak{A}$	F, G, H
Magnetische Induktion	$\mathfrak{B}$	a, b, c
Totaler elektr. Strom	$\mathfrak{C}$	u, v, w
Dielektr. Polarisation	$\mathfrak{D}$	f, g, h
Elektromotorische Kraft	$\mathfrak{E}$	P, Q, R,
Magnetische Kraft	$\mathfrak{H}$	α, β, γ
Galv. geleitet. Strom	$\mathfrak{K}$	p, q, r
Magnetisierungs-Intension	$\mathfrak{J}$	A, B, C

Dielektrizitätskonstante	k (ε)
Magnetisierungszahl (Permeabilität)	μ
Susceptibilität	$\varkappa$
Spezifisches Leitvermogen	C (λ)
Elektrost. Potentialfunktion	Ψ
Magnet. Potentialfunktion	φ
Magnetismusmenge	m
Elektrische Volumendichte	ε
Elektrische Flächendichte	η

Dazu kommen noch die gebräuchlichen Ausdrücke der Technik, die als bekannt gelten können.

Mediums, für welchen k massgebend ist, hier keine Rücksicht genommen wird, so lautet die zweite Maxwell-Hertz'sche Gleichung der magnetischen Kraft:

$$A_m = \frac{1}{2}\frac{\mu}{4\pi}\cdot\mathfrak{H}^2 = \frac{1}{2}\frac{\mu}{4\pi}(L^2 + M^2 + N^2) \quad (2$$

Die Gleichung ist in jeder Beziehung der für die elektrische Kraft enstprechend, sodass L, M, N die X, Y, Z entsprechenden Komponenten der magnetischen Kraft sind.

Die gesamte elektromagnetische Energie in der Volumeneinheit des Feldes ist dann

$$A = A_e + A_m = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}^2 + \frac{1}{2}\frac{\mu}{4\pi}\mathfrak{H}^2$$

$$= \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}(X^2+Y^2+Z^2) + \frac{1}{2}\frac{\mu}{4\pi}(L^2+M^2+N^2) \quad (3$$

Die magnetischen Kraftlinien verlaufen in konzentrischen Kreisen um den Leiter, derart, dass ihre Anzahl der Stromstärke i direkt proportional und der Entfernung vom Leiter also dem Radius r umgekehrt proportional ist. Es ist $\mathfrak{H} = \frac{2i}{r}$.

Legt man eine beliebige, in sich zurückverlaufende Kurve um den Leiter in das Kraftfeld, derart, dass die umschlossene Fläche ω sich nirgends überdeckt, so ist das über den Umfang genommene Linienintegral der magnetischen Energie

$\underset{\omega}{L}\mathfrak{H} = \frac{2i}{r}\cdot 2r\pi = 4\pi i$. (Der Ausdruck Linienintegral findet später genauere Erklärung.)

Setzt man den oben gefundenen Wert für i in diese Gleichung ein, so erhält man

$$\underset{\omega}{L}\mathfrak{H} = 4\pi i = 4\pi\omega\left(\lambda\mathfrak{E} + \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{d\mathfrak{E}}{dt}\right) \quad (A$$

Es ist dies die erste allgemeine Gleichung der elektromagnetischen Energie.

Aendert sich die Anzahl N der Kraftlinien in einem von Magnetkraftlinien durchzogenen Felde in der Zeit dt um dN so repräsentiert die Aenderungsgeschwindigkeit $\frac{dN}{dt}$ einen magnetischen Strom. Ist $\mathfrak{B} = \mu\cdot\mathfrak{H}$ die Gesamtzahl der Mcgnetkraftlinien pro Flächeneinheit und ω die vorhandene Fläche, so ist $N = \omega\mathfrak{B} = \omega\cdot\mu\mathfrak{H}$. Es ist dann $\frac{dN}{dt} = \frac{d\omega\mathfrak{B}}{dt} = \frac{d\omega\mu\mathfrak{H}}{dt}$. Die in einem Leiter dadurch hervorgebrachte elektromotorische Kraft E ist dann $E = -\frac{d\omega\mu\mathfrak{H}}{dt}$, und wenn ω und μ von der Zeit unabhängig sind, so ist $E = -\frac{\omega\mu d\mathfrak{H}}{dt}$. Es ist also die in einer geschlossenen Kurve induzierte elektromotorische Kraft der negativen Aenderungsgeschwindigkeit $\left(-\frac{dN}{dt}\right)$ der von der Kurve umschlossenen magnetischen Kraftlinienzahl gleich. Bezeichnet man die in einer die Fläche ω umschliessenden Linie induzierte elektrische Energie als das Linienintegral von $\mathfrak{E}$, also durch $\underset{\omega}{L}\mathfrak{E}$, so ist: $\omega\mu\frac{d\mathfrak{H}}{dt} = -\underset{\omega}{L}\mathfrak{E}$ (B.

Das ist die zweite Hauptgleichung der elektromagnetischen Kraft.

Bevor nun an die weitere Ableitung der Maxwell-Hertz'schen Formeln gegangen werden kann, ist es unbedingt nötig, von der Bedeutung des Linienintegrals im Kraftfelde eine klare Vorstellung zu gewinnen, was durch passend gewählte Bilder leicht zu erreichen ist.

Das Kraftfeld sei zunächst ein homogenes. Zum Vergleich soll ein Fluss dienen, dessen Wasser überall mit gleicher Geschwindigkeit gradlinig dahinfliesst. Fährt nun eine Kahn von einem Punkte P_0 in beliebigem Bogen nach einem weiter stromabwärts gelegenen Punkte P_1 und von hier aus auf beliebigem Wege wieder zurück nach P_1, so ist die Energie, welche bei der Fahrt durch die Strömung gewonnen wurde, gleich Null, indem die bei der Fahrt stromabwärts gewonnene Kraft genau wieder zugesetzt werden muss bei der Rückfahrt gegen die Strömung. Es wird der Gesamteffekt derselbe sein, als sei die Fahrt auf völlig ruhigem Wasser gemacht. Die Bahn der Fahrt umschliesst eine beliebige Fläche ω. Die Strömuug repräsentiert eine Vektorgrösse $\mathfrak{B}$. Das Wegelement sei ds. Das Linienintegral $\underset{\omega}{L}$ längs einer geschlossenen Kurve der Energie im homogenen Kraftfeld ist also der Null gleich

$$\underset{\omega}{L}V = \int_{P_0}^{P_1}\mathfrak{B}\cdot ds = 0;$$

$\mathfrak{B}\cdot ds$ ist hier ein Vektorprodukt, wobei die eine Grösse mit der Projektion der andern auf sie multipliziert wird.

Ganz andere Verhältnisse bietet ein Kraftfeld, in welchem die Energie des Vektors räumliche Differenzen zeigt. Der Vergleich wird hier gegeben durch einen Fluss, dessen Strömung in demselben Querschnitt an den einzelnen Stellen eine verschiedene Geschwindigkeit zeigt, was mit Notwendigkeit zu Wirbelbildungen führt. Wird jetzt wieder die Fahrt von dem Punkte P_0 stromabwärts nach dem Punkt P_1 und zurück gemacht, so ist der Weg nicht

mehr gleichgiltig. Durch geschickte Benutzung des in der Fahrtrichtung fallenden Teiles der Wirbelbewegung kann bei der ganzen Fahrt-Energie durch die Strömung gewonnen werden, im umgekehrten Falle aber auch mehr Energie verbraucht werden, als wenn die Tour bei völlig ruhigem Wasser gemacht wäre. Den wirbelnden Anteil eines Vektors bezeichnet Maxwell mit dem Zeichen »curl« (deutsch: Locke, Quirl). Im ersten der betrachteten Fälle ist curl $\mathfrak{V} = 0$.

Während bisher der Weg an der Oberfläche eines Flusses betrachtet wurde, ist der Vollständigkeit wegen auch noch die Bahn zu betrachten, wie sie etwa ein Fisch beschreibt, der von einem Punkte P_0 auf dem Grunde des entsprechend tiefen Stromes nach einem stromabwärts nahe der Oberfläche gelegenen P_1 und zurück in einer geschlossenen Kurve schwimmt. Wechselt die Geschwindigkeit von der Oberfläche zur Tiefe nicht, so kann man sich dadurch helfen, dass man die Bahn auf der Oberfläche projiziert und als auf dieser zurückgelegt annimmt. Andernfalls muss noch eine Projektion auf Seitenwand dazukommen. In ganz ähnlicher Weise wird nun bei der Ableitung der Maxwell-Hertz'schen Gleichungen verfahren. Man zerlegt den Vektor $\mathfrak{V}$ in seine drei Komponenten nach den Koordinatenachsen $\mathfrak{V}_x$, $\mathfrak{V}_y$, $\mathfrak{V}_z$. Sodann projiziert man die Fläche w längs deren Peripherie die Energie gemessen werden soll, auf die drei Ebenen xy, yz und zx und bestimmt den Wert der Energiekomponenten für jede derselben; durch Addition ergiebt sich die Gesamtenergie.

Als Koordinatensystem sei ein rechtswendiges gewählt. Die unendlich kleine Fläche w sei ein Rechteck, ebenso ihre Projektion auf die zy Ebene, die hier ausführlich betrachtet werden soll. Die durch den Vektor bestimmte positive Richtung der Koordinatenachsen ist durch stärkere Pfeile in der beigefügten Figur gekennzeichnet. Die Pfeile geben ausserdem die Richtung an, in welcher die Fläche umfahren wird. Für den Punkt p in der Mitte sei der Wert des Vektors in V_z und V_y. Dann ist für die um die Entfernung $\frac{dy}{2}$

$$-\left(\mathfrak{V}y + \frac{d\mathfrak{V}y}{dz}\cdot\frac{dz}{2}\right)$$

$$+\left(\mathfrak{V}z + \frac{d\mathfrak{V}z}{dy}\cdot\frac{dy}{2}\right) \quad \text{dz} \quad \text{dy} \quad . \text{P} \quad \text{dy} \quad \text{dz} \quad -\left(\mathfrak{V}z - \frac{d\mathfrak{V}z}{dy}\cdot\frac{dy}{2}\right)$$

$$+\left(\mathfrak{V}y - \frac{d\mathfrak{V}y}{dz}\cdot\frac{dz}{2}\right)$$

davon nach links entlegene Strecke dz der Wert des Vektors in Richtung der z-Achse $\mathfrak{V}_z$ vermehrt um den Zuwachs, welchen $\mathfrak{V}_z$ erleidet bei der Entfernung von P um die Strecke $\frac{dy}{2}$ in der Richtung der positiven y-Achse, also um $\frac{d\mathfrak{V}_z}{dy}\cdot\frac{dy}{2}$. Der Wert des Vektors $\mathfrak{V}_z$ für dz ist also

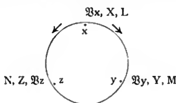
$$+\left(\mathfrak{V}_z + \frac{d\mathfrak{V}_z}{dy}\cdot\frac{dy}{2}\right)dz$$

Ebenso erhält man die Werte des Vektors V für dz rechts von P und die beiden Werte des Vektors V_y für die beiden anderen Längsseiten des Rechtecks. Dies ergiebt folgende Summe:

$$-\left(\mathfrak{V}_y + \frac{d\mathfrak{V}_y}{dz} : \frac{dz}{2}\right)dy - \left(\mathfrak{V}_z - \frac{d\mathfrak{V}_z}{dy}\cdot\frac{dy}{2}\right)dz + \left(\mathfrak{V}_y - \frac{d\mathfrak{V}_y}{dz}\cdot\frac{dz}{2}\right)dy + \left(\mathfrak{V}_z + \frac{d\mathfrak{V}_z}{dz}\cdot\frac{dy}{2}\right)dz$$

$$= \left(\frac{d\mathfrak{V}_z}{dy} - \frac{d\mathfrak{V}_y}{dz}\right)dy \cdot dz.$$

Für die Bildung der anderen Projektionen leistet das abgebildete Schema gute Dienste.



Man geht z. B., um die zur x-Achse senkrechte Projektion zu erhalten, zuerst gegen, dann in der Richtung des Uhrzeigers, bildet die betreffenden partiellen Differentialquotienten, subtrahiert sie und multipliziert mit der Fläche dz·dy. Auf dieselbe Weise bildet man auch die übrigen Werte und erhält so noch: $\left(\frac{d\mathfrak{B}_x}{dz} - \frac{d\mathfrak{B}_z}{dy}\right) \cdot dx \cdot dy$ sowie $\left(\frac{d\mathfrak{B}_y}{dx} - \frac{d\mathfrak{B}_x}{dy}\right) dx \cdot dy$. Setzt man statt der Komponenten des Vektors 𝔅 die Komponenten der elektrischen bezw. magnetischen Intensität also X, Y, Z und L, M, N ein, so erhält man für die magnetische Energie:

$$L\mathfrak{H}_{\omega} \text{ für } x: \left(\frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz}\right) \cdot dz \cdot dy$$

$$\text{für } y: \left(\frac{dL}{dz} - \frac{dN}{dx}\right) dx \cdot dz$$

$$\text{für } z: \left(\frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy}\right) dy \cdot dx$$

$$L\mathfrak{E}_{\omega} \text{ für } x: \left(\frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}\right) dz \cdot dy$$

$$\text{für } y: \left(\frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}\right) dx \cdot dz$$

$$\text{für } z: \left(\frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}\right) dy \cdot dx$$

Die erste Hauptgleichung A) hatte gelautet:

$$L \cdot \mathfrak{H}_{\omega} = 4\pi\omega \left(\lambda\mathfrak{E} + \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d\mathfrak{E}}{dt}\right).$$

In diese setzt man für 𝔈 der Reihe nach seine Komponenten X, Y und Z ein für ω die entsprechenden Projektionen dz·dy, dx dz und dy dx und ebenso für $L\mathfrak{H}_{\omega}$ die entsprechenden Werte aus obigen Gleichungen. Hierdurch erhält man die weiteren Maxwell-Hertz'schen Gleichungen

$$4\pi \, dz \, dy \left(\lambda X + \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{dX}{dt}\right) = \left(\frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz}\right) \cdot dz \, dy$$

$$4\pi \, dx \, dz \left(\lambda Y + \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{dY}{dt}\right) = \left(\frac{dL}{dz} - \frac{dN}{dx}\right) \cdot dx \, dz$$

$$4\pi \, dy \, dx \left(\lambda Z + \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{dZ}{dt}\right) = \left(\frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy}\right) \cdot dx \, dy$$

Die Flächenelemente dz·dy etc. heben sich fort. Durch einfache Umformung erhält man dann

$$\varepsilon \frac{dX}{dt} = \frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz} - 4\pi\lambda X$$

$$\varepsilon \frac{dY}{dt} = \frac{dL}{dy} - \frac{dN}{dx} - 4\pi\lambda Y$$

$$\varepsilon \frac{dZ}{dt} = \frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy} - 4\pi\lambda X$$

Ist die Leitfähigkeit verschwindend klein, kann also λ = 0 gesetzt werden, so fällt der Ausdruck, welcher es als Faktor enthält, fort. Die Formeln gelten dann für isotrope Nichtleiter.

Wenn ε = 1 wird also im Vakuum, so fällt es als Faktor fort.

Die Gleichungen werden im erstern Falle

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon \frac{dX}{dt} &= \frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz} \\ \varepsilon \frac{dY}{dt} &= \frac{dL}{dz} - \frac{dN}{dx} \\ \varepsilon \frac{dZ}{dt} &= \frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3a$$

im zweiten Falle (Vakuum):

$$\left.\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= \frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz} \\ \frac{dY}{dt} &= \frac{dL}{dz} - \frac{dN}{dx} \\ \frac{dZ}{dt} &= \frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3b$$

In analoger Weise erhält man aus der zweiten Hauptgleichung B), welche lautet $\omega \cdot \mu \frac{d\mathfrak{H}}{dt} = - L\mathfrak{E}_{\omega}$ durch Einsetzen der Werte für die Projektionen von ω und des Komponenten von 𝔋 und 𝔈

$$\left.\begin{aligned} \mu \frac{dL}{dt} &= -\left(\frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}\right) \\ \mu \frac{dM}{dt} &= -\left(\frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}\right) \\ \mu \frac{dN}{dt} &= -\left(\frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}\right) \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4$$

Für die Luft oder das Vakuum, wo μ = 1 ist, erhält man

$$\left.\begin{aligned}\frac{dL}{dt} &= -\left(\frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}\right)\\ \frac{dM}{dt} &= -\left(\frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}\right)\\ \frac{dN}{dt} &= -\left(\frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}\right)\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4a$$

Bezeichnet man $\frac{d\mathfrak{H}}{dt}$ als die Schwellung (Beschleunigung) der magnetischen Kraft und $\frac{d\mathfrak{E}}{dt}$ als diejenige der elektrischen Kraft, so lassen sich die Formeln zusammenfassen in den Ausdruck $-\mu \cdot \frac{d\mathfrak{H}}{dt} = \text{curl}\ \mathfrak{E}$ und $\varepsilon \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{dt} = \text{curl}\ \mathfrak{H}$ oder Schwellung $\mathfrak{E} = \text{curl}\ \mathfrak{H}$ und Schwellung $\mathfrak{H} = -\ \text{curl}\ \mathfrak{E}$, respektive Beschleunigung $\mathfrak{E}$ bezw. $\mathfrak{H}$.

Von den weitern Gleichungen, die sich unschwer aus den entwickelten Grundformeln ableiten, worüber das Genauere in den citierten Werken enthalten ist, interessieren nur noch die auf die ponderomotorischen Kräfte bezüglichen.

Dieselben lauten bei Hertz und bei Maxwell

$$X_x = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(-X^2 + Y^2 + Z^2\right)$$

$$Y_y = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(X^2 - Y^2 + Z^2\right)$$

$$Z_z = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(X^2 + Y^2 - Z^2\right)$$

$$X_y = -\frac{\varepsilon}{4\pi} XY;\ X_z = -\frac{\varepsilon}{4\pi} ZX;$$

$$Y_z = -\frac{\varepsilon}{4\pi} Y \cdot Z.$$

X_x, X_y, X_z sind hier nach der üblichen Bezeichnung (Kirchhoff, l. c.) die Druckkomponenten, welche die Masse des Elementes $d\tau$ auf eine Schnittfläche senkrecht zur x-Achse ausübt. Es ist $X_y = Y_x$ etc. Der Begriff der Ladungen verschwindet damit völlig aus der Theorie.

Es ist das unsterbliche Verdienst Maxwell's, auf rein mathematischem Wege gezeigt zu haben, dass die Fernkräfte durch Druckkräfte ersetzt werden können. Das Resultat lässt sich wie folgt formulieren:

Man kann die Wirkung der natürlichen Fernkräfte (welche ein Potential haben und der Laplace-Poisson'schen Gleichung entsprechen) von Substanz auf Substanz stets ersetzen durch Druckkräfte, welche in dem Mittel zwischen den Substanzen vorhanden sind. Die Druckkräfte sind durch die Differentialquotienten des Potentials der Massenkräfte bestimmt.

Diese Druckkräfte im Zwischenmittel bestehen in einer Spannung längs den Kraftlinien und einem Druck quer zu den Kraftlinien. Spannung und Druck sind einander gleich und $\frac{1}{8\pi x} R'^2$, woselbst R' die Kraftwirkung der angreifenden Substanz an der betreffenden Stelle ist.

Auf die mathematische Ableitung werde ich im Anschluss an die vorzügliche Darstellung von Weinstein noch näher eingehen.

Diese mathemsche Uebereinstimmung ist kein Zufall, sondern weist mit Notwendigkeit darauf hin, dass man die Fernkräfte auch theoretisch und mechanisch auf Druckkräfte zurückzuführen hat.

Es ist nun die weitere Frage zu erörtern, warum im Elektrolyten nur ganz bestimmte Bestandteile diesen Druck- bezw. Zugkräften Folge leisten. Es hängt dies ab einmal von der Art der einwirkenden Kraft und sodann von den Zusammenhängen, welche zwischen den materiellen Teilchen des Systems, auf welches sie einwirkt, bestehen. Kennt man beide Faktoren, so ergiebt alles weitere sich aus den Gesetzen der analytischen Mechanik.

Was zunächst die elektrische Kraft anlangt, so muss die Annahme von Fernkräften als widerlegt gelten. Es ist vielmehr der Zustand in jedem Raumelement des Kraftfeldes eindeutig durch den Zustand der Nachbarelemente bestimmt. Die elektrische Energie kann daher nur als eine Bewegung und zwar als eine cyklische, wie schon erwähnt, angesehen werden.

Für diese Art von Bewegung hat Helmholtz den treffenden Namen »verborgene Bewegung« eingeführt. Es hält in der That schwer, an einem rasch sich drehenden Körper, z. B. einem Kreisel, die Bewegung wahrzunehmen. Aber auch nach anderen Richtungen entspricht diese Bewegung der gegebenen Bezeichnung. Sie ist nicht direkt mitteilbar wie die Energie der fortschreitenden Bewegung und gestattet demnach die quantitative Ansammlung kinetischer Energie. Es ist daher auch die innere Energie der Moleküle solche verborgene Bewegung, die nur unter besonderen Umständen als latente Wärme, Schmelzwärme ihr Dasein verrät. Die Differenzen der spezifischen Wärme beruhen dann darauf, dass von der fortschreitenden Molekular-Bewegung mitgeteilter Wärme ein mehr oder weniger grosser Bruchteil

in verborgene Bewegung übergeht. Auch bei den chemischen Prozessen kommt solche verborgene Bewegung zum Vorschein und verursacht die Wärmetönung. Da nun die letztere mehr oder weniger vollständig in elektrische Energie übergehen kann, so folgt, dass sie eben nichts anderes ist, als diese. Wenn sie unter gewöhnlichen Umständen nicht als solche auftritt, so beruht dies darauf, dass sie dann nicht in geordneter Form erscheint, die Bewegung vielmehr dem Gewimmel in einem Ameisenhaufen gleicht und daher nur in der Form von Wärme erscheint. Die Energie wird verwüstet, wie Maxwell den Uebergang in diese ungeordnete Form bezeichnet.

Was nun den zweiten Punkt, die Art der Zusammenhänge anlangt, so lassen sich dieselben stets durch lineare Differentialgleichungen erster Ordnung ausdrücken. Es beruht dies auf ihrer Stetigkeit. Die Natur kennt keine Unstetigkeit (natura non facit saltus). Wo scheinbar eine Unstetigkeit auftritt, lässt sie sich stets durch Zurückgehen auf entsprechend kleine Raum- und Zeitelemente eliminieren (Hertz, Mechanik). Was die Zahl der Zusammenhänge zwischen den materiellen Teilchen anlangt, so wechselt sie sehr, je nach den betrachteten Systemen, deren einziges Unterscheidungsmerkmal ja die Art und Zahl der Zusammenhänge bildet. Betrachtet man z. B. eine Maschine, so bestimmen die einzelnen Teile einander derart, dass mit einer bestimmten Bewegung von einem derselben die aller andern eindeutig bestimmt ist. Sie haben nur eine Freiheit der Bewegung. Freilich findet man schon an einer Maschine meist Vorrichtungen, wodurch durch äussere Eingriffe einzelne Teile ausgerückt und dem Zusammenhang entzogen oder ihre Bewegungen modifiziert werden können. Bei den natürlichen Systemen bestehen nun immer nur teilweise Zusammenhänge. Wäre die Anzahl der Teilchen n und diese durch N-Gleichungen verknüpft, so dass $n = N$ ist, so ist die Bewegungsfreiheit o. Für $N = n - 1$ ist das Verhältnis wie bei einer Maschine, d. h. die Bewegung eines Teiles bestimmt die der übrigen. Für gewöhnlich ist $n = N + x$, wo x einen für die einzelnen Systeme verschiedenen Wert hat. Die Bewegung der Teilchen ist nur teilweise von einander abhängig, teilweise aber unbestimmt und frei, durch eine einwirkende Kraft werden daher die materiellen Teilchen in ungleicher Weise beeinflusst, was von der Freiheit ihrer Bewegung in der Richtung der Kraftwirkung abhängt. Ein in einem Cylinder beweglicher Kolben z. B. besitzt nur eine Freiheit der Bewegung, nämlich in Richtung der Achse, für eine Kraftwirkung in einer anderen Richtung ist er nur beschränkt oder garnicht beweglich.

Für die in materiellen Systemen unter Einwirkung einer Kraft stattfindende Bewegung ist massgebend das Hamilton'sche Prinzip. Es lautet:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (T + U)\, dt = 0.$$

Hierin bezeichnet T die lebendige Kraft und U eine Kräftefunktion (Potential), der bereits geleisteten Arbeit entsprechend.

Bezeichnet man die Arbeit, welche das System ursprünglich zu leisten vermochte, also seine potentielle Energie oder »Spannkraft« (Helmholtz) mit K und die noch vorhandene Spannkraft mit S, so ist $S = K - U$ und $U = K - S$. Da nun K als Konstante hier nicht in Betracht kommt, so geht obige Formel über in:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (T - S)\, dt = 0.$$

Dieser Ausdruck sagt, in Worten ausgedrückt: »Ein System bewegt sich so, als sei ihm die Aufgabe gestellt, gegebene Lagen (seiner Teilchen) in gegebener Zeit zu erreichen, und zwar in solcher Weise, dass die Differenz zwischen potentieller Energie (Spannkraft) und kinetischer im Mittel über die ganze Zeit so klein ausfällt wie möglich.« (Hertz.)

Es spielen daher in der Mechanik die Begriffe der Maxima und Minima, welche ihr einen gewissen teleologischen Anstrich verleihen, von jeher eine grosse Rolle. Also der Ausdruck, der Verlust an lebendiger Kraft ist ein Minimum, oder die geleistete Arbeit, welche geschwindigkeitsbestimmend ist, ist ein Maximum. Eine Kettenlinie hat nur deshalb den tiefsten Schwerpunkt, weil nur dann der Fall weiterer Kettenglieder ausgeschlossen ist. Die Oberfläche einer Flüssigkeit ist ein Minimum, weil stabiles Gleichgewicht nur herrscht, wenn die Molekularkräfte sie nicht weiter verkleinern können. Das Licht bewegt sich bei der Brechung auf einer kürzesten Strecke in kürzester Zeit. J. Petzold sagt hierüber (in der Abhandlung: »Maxima, Minima und Oekonomie): Bei allen Bewegungen lassen sich also die wirklich genommenen Wege immer als ausgezeichnete Fälle unter unendlich vielen denkbaren auffassen. Analytisch heisst das nichts anderes, als es

müssen sich immer Ausdrücke finden lassen, welche dann, wenn ihre Variation gleich Null gesetzt wird, die Differentialgleichungen der Bewegung liefern, denn die Variation verschwindet ja nur, wenn das Integral einen einzigartigen Wert annimmt.« Die Naturvorgänge sind somit eindeutig bestimmte, wofür die aufgestellten Formeln der analytische Ausdruck sind.

Das hier zur Anwendung gelangende Prinzip der kleinsten Wirkung (bezw. Hamilton's Prinzip) ist demnach von solcher universellen Bedeutung, dass es z. B. von Weinstein den Hauptprinzipien der Physik, welche sind: das Prinzip der Erhaltung der Masse, der Erhaltung der Energie und der Stetigkeit, als viertes gleichberechtigt zur Seite gestellt wird und zwar mit vollem Rechte. Die Schwierigkeit liegt nur darin, anzugeben, was in jedem Falle »Wirkung« ist.

Zweifellos wird dieses Prinzip für die Zukunft in der Naturwissenschaft noch Erfolge zeitigen, die den aus dem Prinzip von der Erhaltung der Energie gewonnenen keineswegs nachstehen.

Die Natur widerstrebt der Aenderung eines bestehenden Zustandes, es sei denn, dass ein sozusagen noch natürlicherer Zustand entsteht. Jede andere Aenderung geschieht nur unter Zwang unter möglichst geringer Aenderung der natürlichen Verhältnisse und Tendenz zur Rückkehr in solche.

Die eben angeführten Gesetze sind es also, welche auch die Bewegung und Abscheidung der Ionen bei der Elektrolyse regeln. Es ergiebt sich daraus, dass die Abscheidung der Ionen, speziell der Metalle, unter Berücksichtigung von Richtung, Sinn und Grösse des einwirkenden Vektors der elektrischen Kraft bei dem gegebenen Energieverbrauch der einzig mögliche Vorgang ist. Jeder andere würde einen grösseren Arbeitsaufwand erfordern. Die Variation muss also verschwinden. Man ersieht sofort, dass der Energieverbrauch keineswegs 0 ist; zu dieser Absurdität führt nur die Theorie der freien geladenen Zonen. Umgekehrt wird dadurch wieder die Annahme bestätigt, dass die Gleichungen, welche die Zusammenhänge der einzelnen Teile des Elektrolyten ausdrücken, derart sind, dass unter Berücksichtigung von Richtung, Sinn und Grösse des Vektors der elektrischen Kraft den Metallatomen mehr weniger freie Beweglichkeit zugeschrieben werden muss.

Zu welchen wichtigen Konsequenzen dies führt, hinsichtlich des übrigen chemischen und physikalischen Verhaltens der Metalle, habe ich in der Schrift »Die Mechanik der Atome« (Verlag von M. Krayn, Berlin) ausführlich dargelegt, worauf ich hier verweisen muss.

Um nicht missverstanden zu werden, muss ich noch bemerken, dass die Abscheidung der Ionen bei der Elektrolyse nach dem Prinzip der kleinsten Wirkung deshalb mit dem geringsten Energieverbrauch verbunden ist, weil jede andere mögliche Zersetzung eine Verschwendung von Energie, d. h. einen Uebergang derselben in Wärme bedingt. Die Steigerung der Joule'schen Wärme, die ihren extremsten Grad im elektrischer Lichtbogen erreicht, ist es also, welche möglichst vermieden wird. Die Verwüstung der elektrischen Energie, wie Maxwell ihren Uebergang in Wärme genannt hat, ist also ein Minimum bei der Elektrolyse, und hierin ist auch die kleinste Wirkung zu erblicken. In dieser Form lässt sich das Prinzip auf jeden Leiter anwenden.

(Fortsetzung folgt.)

LEITUNGSWIDERSTAND BEZW. -VERMÖGEN VON METALLEN, LEGIERUNGEN UND GELÖSTEN ELEKTROLYTEN.

Von *Rudolf Mewes.* (Fortsetzung.)

Im Gegensatz zu Liebenow, der nach obigen Ausführungen die Wärmeentwicklung im Stromkreise bezw. den Stromwiderstand als eine Wirkung von thermoelektromotorischen Gegenkräften ansieht und darauf seine theoretischen Entwicklungen gründete, bin ich gerade umgekehrt von der Grundanschauung ausgegangen, dass die thermoelektromotorische Kraft durch die Verschiedenheit der Wärmeabsorption bezw. Wärmeleitungsfähigkeit in den die Thermosäule bildenden Metallen bedingt wird.

Anlass zu dieser Auffassung hat die von mir angenommene Ueberzeugung gegeben, dass der elektrische Strom nichts anderes als ein Aufsaugen und Wiederaustrahlen der

elektrischen Aetherschwingungen von Schicht zu Schicht der Leiter sei und dass demnach das Leitungsvermögen bezw. der Leitungswiderstand durch die **Sellmeier**'sche Absorptionstheorie sich gesetzmässig erklären lassen müsse. Bestärkt wurde ich in dieser Ansicht in hohem Masse dadurch, dass die Differentialgleichungen für das elektrische Leitungsvermögen mit denjenigen für die Wärmeleitung vollständig übereinstimmen und die spezifischen Werte des Leitungsvermögens für Wärme und Elektrizität nach den genauesten Beobachtungen völlig parallel laufen.

Es ist nämlich die Differentialgleichung für die durch lineare Leiter strömende Elektrizität

$$i = -kq\frac{dV}{dx} \qquad 9)$$

worin k die Leitungsfähigkeit, d. h. den umgekehrten Wert des Leitungswiderstandes, q den Querschnitt des Leiters und V den Wert der Potentialfunktion an der im Abstande x von irgend einem Anfangspunkte gelegenen Stelle des Leiters bedeutet. Die Uebereinstimmung zwischen Elektrizitäts- und Wärmeleitung wird noch besonders durch folgende Ausführungen in **Wüllner** a. a. O. auf S. 599 und 600 nachgewiesen: »Denken wir uns nämlich einen hinreichend langen Draht mit dem Pole einer Batterie verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist, so muss auch in diesem Draht ein konstanter, aber in verschiedenen Abständen von dem Pole der Batterie verschieden starker Strom vorhanden sein. Durch die Verbindung mit dem Pole der Batterie fliesst Elektrizität auf den Draht, und wenn von dem Drahte gar kein Verlust von Elektrizität stattfände, so würde die Potentialfunktion überall bald denselben Wert erhalten wie an dem Pole; nun findet aber an allen Stellen von der Oberfläche des Drahtes ein Verlust der Elektrizität nach aussen statt, deshalb kann die Potentialfunktion nicht überall denselben Wert annehmen, sondern es tritt ein stationärer Zustand ein, der dann erreicht ist, wenn in gleichen Zeiten an irgend ein Flächenstück des Drahtes von der Batterie her ebensoviel Elektrizität hinströmt, als nach aussen durch Zerstreuung und Ableitung verloren geht. Das Verhalten eines solchen Drahtes gegen die Elektrizität ist ganz dasselbe wie das eines an freier Luft erwärmten Stabes gegen die Wärme; gerade wie bei letzterem ein stationärer Zustand eintritt, wenn jede Stelle des Stabes soviel Wärme empfängt, als sie abgiebt, so tritt hier ein stationärer Potentialzustand auf, wenn jede Stelle des Drahtes in gleichen Zeiten ebensoviel Elektrizität enthält, wie sie abgiebt. Ja, wir können, um die Ströme an den verschiedenen Stellen des Drahtes zu erhalten, einfach die Gleichung der Wärmeleitung in einem Stabe anwenden, indem wir für die in die letztere eingehende Temperatur einfach die elektrische Potentialfunktion einsetzen. Denn ebenso wie der Wärmestrom der Temperaturdifferenz der benachbarten Schichten, ist der elektrische Strom der Potentialdifferenz proportional, und ebenso wie die Wärmeabgabe nach aussen der Temperatur des Stabes an der betrachteten Stelle, vorausgesetzt, dass die Temperatur der Umgebung gleich Null ist, so ist der Elektrizitätsverlust an einer Stelle des Drahtes dem dort vorhandenen Werte der elektrischen Potentialfunktion proportional.«

Aus Gleichung 9 folgt

$$i = -kq\frac{dV}{dx}$$

$$i_1 = -kq\frac{dV^1}{dx} \qquad 10)$$

folglich

$$i - i_1 = -kq\left(\frac{dV}{dx} - \frac{dV^1}{dx}\right) = kq\frac{d^2V}{dx},$$

wenn wir $dV^1 = dV + d^2V$ setzen.

Nach Eintritt des stationären Zustandes muss diese Elektrizitätsmenge nach aussen aus der Seitenfläche des Drahtes abfliessen. Ist h jene Elektrizitätsmenge, welche aus der Flächeneinheit der Oberfläche des Drahtes nach aussen abfliesst, wenn die Potentialfunktion dort den Wert 1 hat, so ist die auf der Länge dx, wo der Wert der Potentialfunktion V ist, nach aussen abfliessende Menge

$$hpV\,dx = kq\frac{d^2V}{dx} \text{ oder } \frac{d^2V}{dx^2} - \frac{hp}{kq}V \qquad 11)$$

worin p der Umfang des Drahtes ist. Durch Integration erhält man

$$V = A\cdot e^{\sqrt{\frac{hp}{kq}}\cdot x} + B\cdot e^{-\sqrt{\frac{hp}{kq}}\cdot x} \qquad 12)$$

und sonach

$$i = -kq\frac{dV}{dx} = -kq\sqrt{\frac{hp}{kp}}\left(A\cdot e^{\sqrt{\frac{hp}{kq}}\cdot x} - B\cdot e^{-\sqrt{\frac{hp}{kq}}\cdot x}\right) \qquad 13)$$

Hat der Draht eine solche Länge, dass an seinem Ende die Potentialfunktion gleich Null wird, ohne dass der Draht abgeleitet ist, so wird A = o, B = E, wenn B die

elektromotorische Kraft fur $x = 0$ ist, somit

$$i = \sqrt{hpkq} \cdot E \cdot e^{-\sqrt{\frac{hp}{kq}} \cdot x} \qquad 14)$$

Diese Gleichung stimmt der Form nach mit den Strahlungsformeln fur Licht, Elektrizitat und Wärme überein.

Bei meinen Untersuchungen kann es sich diesen bereits feststehenden Resultaten gegenuber nicht etwa um eine mathematische Theorie der Warme- und Elektrizitätsleitung handeln, sondern nur um die Begründung der den vorhandenen Theorien zu Grunde liegenden Annahmen durch die Sellmeier'sche Absorptionstheorie. Die Grundannahmen, welche zur Entwicklung einer mathematischen Theorie der Wärmebewegung in festen Körpern notwendig und hinreichend sind, sind die beiden folgenden Hypothesen: Erstens findet bei den festen Körpern eine unmittelbare Wirkung der Warme nur in unbeschrankt kleiner Entfernung statt, sei es nun, dass sie für weitere Entfernungen wirklich aufhört oder nur wegen ihrer Kleinheit sich den Sinnen entzieht; zweitens ist die Wirkung zwischen zwei unbeschrankt nahen Teilen dem Unterschiede der Warmemenge oder der Temperatur proportional, und zwar erfolgt dieselbe als eine ausgleichende so, dass der warmere Teil an den weniger warmen etwas abgiebt. Auf diese beiden Voraussetzungen kommt jede Lehre von der Warmebewegung schliesslich zurück, mag man die Warme als einen Stoff ansehen oder, wie die Analogie anderer physikalischer Erscheinungen fordert, als lebendige Kraft, hervorgebracht durch die wellenförmige Bewegung des Aethers.

Diese letztere Anschauung ist berechtigt, sobald sich nachweisen lasst, dass bei den festen Körpern die Absorption der Strahlen in der Weise erfolgt, dass dieselben bereits durch Schichten vollständig absorbiert werden, welche die Dicke der Atomschichten nicht zu weit ubertreffen; denn dann wird das Quadrat der korperlichen Schichtdicke verschwindend klein werden und damit der Bedingung genügt, welche nach der Theorie die Dicke der Atomschichten oder das Bereich der unmittelbaren Warmewirkung im Körper erfullen muss. Dieser Nachweis lasst sich nach der elementaren Physik des Aethers auf folgende, ziemlich einfache Weise führen.

Nach der Sellmeier'schen Absorptionstheorie ist die Intensitat der absorbierten Strahlen

$$J = (n^2 - 1) \cdot \frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot m'(a')^2 \qquad (15$$

Bezeichnet man die Intensität der wirklich in die Schicht eingedrungenen Strahlen mit J_0 und bewirkt durch Verdichtung oder Verdunnung, dass $J = 0{,}9\ J_0$ wird, so ist

$$J = 0{,}9\ J_0 = (n^2 - 1) \cdot \frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot m'(a')^2 \quad 16)$$

Die absorbierte Strahlenmenge kann man jedoch noch auf andere Weise erhalten, indem man den sogenannten Schwächungskoeffizienten bestimmt, d. h. den Bruchteil der eingetretenen Strahlen, welcher in einer Schicht von der Dicke 1 zuruckgehalten wird. Wenn der Schwachungskoeffizient a ist, so wird nach Kirchhoff's Anschauung über das Wesen der Absorption — das gleiche Resultat ergiebt sich aus dem aufsummenden Arbeiten der Naturkräfte — die Intensität J nach Durchstrahlung einer Schicht von h mm gleich $J_0 a^h$ sein. Nennt man nun die Dicke der Schicht, in welcher die Intensitat der Strahlen auf 0,1 geschwacht wird, $\frac{1}{\alpha}$, so ist ferner

$$0{,}1\,J_0 = J_0\, a^{\frac{1}{\alpha}},\quad 10^{-1} = a^{\frac{1}{\alpha}},\quad 10^{-\alpha} = a \qquad 17)$$

oder

$$J^1 = J_0 \cdot 10^{-\alpha h} = J_0 \cdot e^{-m\alpha h}, \qquad 18)$$

wenn hierin e die Basis des naturlichen Logarithmensystems und m der naturliche Logarithmus von 10 ist. Da J^1 die durchgelassene Strahlenmenge bedeutet, so erhalt man die zuruckgehaltene dadurch, dass man J^1 von J_0 subtrahiert. Demnach ist

$$J = J_0 - J^1 = J_0 - J_0\, e^{-m\alpha h} = J_0 (1 - e^{-m\alpha h}) \qquad (19$$

Nun ist aber

$$e^{-m\alpha h} = 1 - m\alpha h + \frac{m^2\alpha^2h^2}{1 \cdot 2} - \frac{m^3\alpha^3h^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \frac{m^4\alpha^4h^4}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} + \qquad 20)$$

folglich ist

$$J = J_0 \left(m\alpha h - \frac{m^2\alpha^2h^2}{1 \cdot 2} + \frac{m^3\alpha^3h^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \ldots\right) 21)$$

oder, da man h so klein wahlen kann, wie man will,

$$J = J_0\, m\alpha h = (n^2 - 1) \cdot \frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot m'(a')^2 \quad 22)$$

Fur einen zweiten Korper erhält man fur gleiche Werte von J_0 und h

$$J_0\, m\, \alpha_1\, h = (n_1^2 - 1) \cdot \frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot m'(a') \qquad 23)$$

sodass durch Division folgt

$$n^2 - 1 : n_1^2 - 1 = \alpha : \alpha_1 \qquad 24)$$

d. h. die brechende Kraft eines Mittels ist der Grosse α, dem sogenannten Exstinktionskoeffizienten direkt proportional. Aus den

Beobachtungen von Roskoe und Bunsen sowie von Quincke folgt, wie ich a. a. O. berechnet habe, für den Exstinktionskoeffizienten α_1 des Silbers α_1 = rund 600, also die Schichtdicke $\frac{1}{\alpha_1} = 16 \cdot 10^{-4}$ mm, d. h. in einer Silberschicht von der Dicke $16 \cdot 10^{-4}$ mm wird die Intensität der Strahlen auf ein Zehntel geschwächt. Dieses mit der Sellmeier'schen Absorptionstheorie abgeleitete Resultat stimmt mit den von O. Wien (Ann. der Physik und Chemie N. F. 35, 1888, S. 48) und Zoth angestellten Versuchen über die Exstinktionskoeffizienten annähernd überein. In der nachfolgenden Tabelle, welche aus »Lichtelektrizitäts- und X-Strahlen« 2. Ausgabe, S. 88 u. 89 (Verlag von M. Krayn) entnommen ist, habe ich sämtliche mir bekannten Beobachtungen über die Exstinktionskoeffizienten der Aetherschwingungen des Lichtes, der Wärme und der X-Strahlen zusammengestellt.

Stoffe	$\frac{1}{\alpha}$ ber. mm	$\frac{1}{\alpha}$ beob. Wien mm	$\frac{1}{\alpha}$ beob. Zoth $= D \cdot 108 \cdot 10^{-5}$ mm	$D = \frac{d}{d_1}$ beob. Zoth
Ag	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—	—
Cu	$4 \cdot 10^{-5}$	?	—	—
Au	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$30 \cdot 10^{-5}$	0,28
Zn	$11 \cdot 10^{-5}$	$36 \cdot 10^{-5}$	$150 \cdot 10^{-5}$	—
Fe	$20 \cdot 10^{-5}$	?	?	—
Pt	$27 \cdot 10^{-5}$	?	$27 \cdot 10^{-5}$	0,25
Pb	$37 \cdot 10^{-5}$	—	$31 \cdot 10^{-5}$	0,29
Cd	—	—	$97 \cdot 10^{-5}$	0,9
Sn	—	—	$108 \cdot 10^{-5}$	1,0
Doppelspat	—	—	$14 \cdot 10^{-4}$	13
Kupfersulfat	—	—	$16 \cdot 10^{-4}$	15
Glimmer (Kali-)	—	—	$16 \cdot 10^{-4}$	15
Steinsalz	—	—	$26 \cdot 10^{-4}$	24
Gips	—	—	$28 \cdot 10^{-4}$	26
Bergkrystall	—	—	$36 \cdot 10^{-4}$	33
Spiegelglas	—	—	$3 \cdot 10^{-3}$	29
Solinglas	—	—	$4 \cdot 10^{-3}$	37
Bein	—	—	$5 \cdot 10^{-3}$	50
Ebonit	—	—	$16 \cdot 10^{-3}$	150
Braunkohle	—	—	$24 \cdot 10^{-3}$	220
Wachs	—	—	$72 \cdot 10^{-3}$	670
Ahornholz	—	—	$86 \cdot 10^{-3}$	800
Korkholz	—	—	$265 \cdot 10^{-3}$	2450
Chlornatriumlösung (konz.)	—	—	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	150
Wasser (destill.)	—	—	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	300
Glycerin	—	—	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	300
Alkohol (Aethyl-, 95 %)	—	—	$6{,}4 \cdot 10^{-2}$	600
Luft	$3{,}7 \cdot 10^{+2}$	kleiner als 10^2 mm (n. Langley)	—	—
O	$4 \cdot 10^{+2}$		—	—
H	$7{,}8 \cdot 10^{+2}$	—	—	—
N	$5{,}3 \cdot 10^{+2}$	—	—	—
Cl	$1{,}4 \cdot 10^{+2}$	1,67 (Roskoe und Bunsen)	—	—

Hieraus ergiebt sich, dass die Körperschichten, welche die eindringende Schwingungsenergie vollständig absorbieren, ausserordentlich dünn sind und dass darum, da ja ihre Dicke bei Leitern kaum 10^{-3} mm übersteigt, die höheren Potenzen dieser Dicke im Verhältnis zur einfachen Dicke verschwindend klein sind. Hieraus folgt, dass die unmittelbare Wirkung der Strahlen im festen Körper thatsächlich nur in sehr kleiner Entfernung stattfindet und die bezügliche Annahme der mathematischen Theorie vollkommen berechtigt ist. Die zweite Annahme der Theorie, dass diese Wirkung z. B. der Wärme von Schicht zu Schicht der Temperaturdifferenz direkt proportional ist, ist eine Folge der für alle Aetherschwingungen als gültig nachgewiesenen Emissions- oder Strahlungsgesetze (Elementare Physik des Aethers, I. Teil, S. 7 bis 9). Die Erklärung der Leitung durch Absorption und Emission von Schicht zu Schicht steht demnach mit dem wirklichen Sachverhalt in Uebereinstimmung. Danach muss sich die Elektrizität oder Wärme durch Leitung um so schneller fortpflanzen, je grösser der Exstinktionskoeffizient der leitenden Substanz ist, das Leitungsvermögen muss demselben also direkt proportional sein, während für die Fortpflanzung der Aetherschwingungen durch Strahlung gerade das Umgekehrte stattfindet.

Bezeichnet man nun das Leitungsvermögen mit L bezw L_1 und die entsprechenden Exstinktionskoeffizienten mit $\alpha : \alpha_1$, so muss sich demnach verhalten

$$L : L_1 = \alpha : \alpha_1 \qquad 25)$$

es ist aber nach Gleichung 24

$$n^2 - 1 : n_1^2 - 1 = \alpha : \alpha_1;$$

folglich ist

$$L : L_1 = n^2 - 1 : n_1^2 - 1, \qquad 26)$$

d. h. das Leitungsvermögen ist der brechenden Kraft der Leiter direkt proportional, so dass man in allen den Fällen, in welchen die Beobachtung der Brechungsexponenten Schwierigkeiten bereitet, die letzteren aus dem Leitungsvermögen der Stoffe für Wärme bezw. Elektrizität ihrer relativen Grösse nach ermitteln kann. Die vorstehende Beziehung des Leitungsvermögens zur brechenden Kraft führt uns unmittelbar auf das im nächsten Abschnitt zu besprechende Gesetz der Veränderung des elektrischen Leitungsvermögens mit sich ändernder Temperatur.

(Fortsetzung folgt.)

ÜBER DEN ERSATZ DES MONONATRIUMSULFITS DURCH DINATRIUMSULFIT IN CYANKALISCHEN MESSINGBÄDERN.

(Erwiderung an Herrn Dr. Wilhelm Pfanhauser jun.)

Von Dr. *Armin Fischer*, Wien.

In Heft 2 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift hat Herr Dr. Pfanhauser es für angezeigt gehalten, sich in einer Art mit dem Inhalte meiner unter obigem Titel in Heft 11 des vorigen Jahrganges erschienenen Mitteilung zu beschäftigen, die mich zu energischer Abwehr nötigt.

Was den sehr dürftig gehaltenen »sachlichen« Teil der Erwiderung des Herrn Dr. Pfanhauser anbelangt, so scheint derselbe daran zu zweifeln, dass bei vollständiger Einwirkung von 14 Gramm Na_2CO_3 calc. auf 20 Gramme $NaHSO_3$ rund 24 Gramme Na_2SO_3 entstehen, und dass hierbei ca. 4 Gramme Na_2CO_3 überschüssig bleiben, die im weiteren Verlauf der Badherstellung noch auf NH_4Cl einwirken können; eine Berechnung nach dem kleinen stöchiometrischen Einmaleins dürfte Herrn Dr. Pfanhauser von der Richtigkeit der Zahlen überzeugen. Herr Dr. Pfanhauser scheint die Versuche bezüglich der Wirkung des Mononatriumsulfits auf cyankalische Messingbäder, die ich Gelegenheit hatte, ihm anlässlich eines Besuches in meinem Laboratorium vorzuführen, doch nicht genügend nachgearbeitet zu haben, ebensowenig, wie die Angaben meiner Publikation in Heft 11 des vorigen Jahrganges, denn sonst hätte er die Richtigkeit der ihm demonstrierten Versuche bestätigt finden müssen, wie jedermann, der sich der kleinen Mühe einer Nachprüfung unterzieht. Herr Dr. Pfanhauser meinte damals, dass wohl die Beschaffenheit der Chemikalien die Ursache der Erscheinung wäre, und er hält diese Behauptung noch immer fest, denn er schreibt in seiner Erwiderung, es wäre zu vermuten, dass ich andere Präparate gewählt hätte, als »solche, wie sie Galvanotechniker verwenden«. Herrn Dr. Pfanhauser kann ich diesbezüglich beruhigen; ich habe zu den Versuchen, die ich in grosser Zahl und in mannigfacher Variation durchführte, Chemikalien der bewährten Fabrik für galvanotechnische Bedarfsartikel von Dr. G. Langbein & Co. und Präparate der Firma E. Merck verwendet.

Was die Mitteilung des Herrn Dr. Pfanhauser anbetrifft, die Firma J. Gasterstaedt, in welcher ich als Betriebsleiter thätig bin, hatte

ein nach dem Pfanhauser'schen Recept hergestelltes Messingbad seit langer Zeit in Verwendung und es hätte dasselbe bisher anstandslos funktioniert, so erlaube ich mir diesbezüglich zu bemerken, dass ein solches Bad von 2400 l vor etwa 2 Jahren aufgestellt wurde, dass dasselbe gleich im Anfang seiner Verwendung Mängel zeigte und insbesonders stark zum »Aufsteigen« geneigte Messingniederschläge lieferte; eine gleiche Erfahrung wurde auch in der Fachschule für Galvanotechnik des Gewerbeförderungsdienstes des k. k. Handelsministeriums in Wien gemacht, wie mir von den Fachlehrern dieser Anstalt wiederholt erklärt wurde.

Herr Dr. Pfanhauser führt auch in der Fussnote seiner Erwiderung das ausgezeichnete »Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik« von Dr. H. Stockmeier in dem Sinne an, als ob der Verfasser die Badvorschrift des Herrn Dr. Phanhauser besonders besprechen, oder empfehlen würde. Herr Dr. Stockmeier erwähnt jedoch mit keiner Silbe das in Rede stehende Messingbad von Herrn Dr. Pfanhauser, sondern ein von Herrn Wilhelm Pfanhauser sen. angegebenes, weder Dinatriumsulfit noch Mononatriumsulfit enthaltendes Rezept, das in der neuesten Auflage des Buches von Dr. Pfanhauser nicht mehr aufgenommen ist.

Wien, 10. Mai 1902.

REFERATE.

Ueber die Einwirkung des elektrischen Lichtes auf das Wachstum der Pflanzen. Franz Bluth (Die Elektrizität 1902. S. 165 nach »Gartenflora«.

Eine bedeutende Gärtnerei in Dresden war wohl die erste, die ihre Gewächshäuser elektrisch beleuchten liess, was vor zwei bis drei Jahrzehnten noch ein höchst kostspieliges Unternehmen war. Jetzt ist die Frage der elektrischen Beleuchtung dadurch auf einen anderen Standpunkt gelangt, dass der Arbeitslohn gestiegen ist und dass es daher von Wert sein kann, die Zeit besser auszunutzen und auch an trüben Tagen oder im Winter noch einige Stunden bei elektrischem Licht arbeiten zu konnen. Dieser Gesichtspunkt ist in der That neuerdings in mehreren grossen Gärtnereien berücksichtigt worden. Für sehr grosse Anlagen könnte es sich sogar als vorteilhaft erweisen, ein eigenes Elektrizitätswerk einzurichten. Die Hauptfrage ist dabei die Beschaffung nicht zu teurer Motoren zum Betriebe der Dynamomaschine. Eine derartige kleine Elektrizitätsanlage würde noch immer weniger umständlich und vielleicht auch billiger sein, als eine solche für Acetylen-Licht, und gewöhnliche Gasbeleuchtung ist für Gärtnereien nicht immer zu beschaffen. Verf. hat nun seinerseits besondere Erfahrungen mit elektrischer Heizung in Gewächshäusern gesammelt. Bekanntlich wird die Elektrizität schon längst zum Braten und Kochen benutzt, und wenn sie nicht auch schon vielfach zur Heizung verweitet wird, nicht einmal zur Heizung von elektrischen Strassenbahnwagen, so liegt das wahrlich nicht daran, dass der heutige Stand der Technik nicht die Mittel dazu bietet. Das gewöhnliche Prinzip elektrischer Heizung ist nun aber für Gewächshäuser nicht anwendbar, da es darauf beruht, gewisse Körper durch den Strom zu erhitzen, die dann die Wärme wieder ausstrahlen, wodurch eine sehr trockene Wärme entsteht. Der Elektrotechniker Eckmann hat zur Anwendung im Gartenbau ein besonderes Verfahren erfunden. Mittels eines elektrisch betriebenen Ventilators wird die stets feuchte Luft des Gewächshauses aufgesogen und der elektrischen Heizung zugeführt. Die Vorrichtung besteht in einem ganz kleinen Apparat, einem Kasten mit feinen isolierten Metallstäbchen, die sich beim Durchgang des elektrischen Stromes stark erhitzen. Die aufgesogene feuchte Luft wird nun durch diesen »Widerstandskasten« hindurch geführt und strömt erwärmt wieder daraus ab. Es wird ihr also von Feuchtigkeit nichts entzogen. Es galt nun aber noch den Einwand zu beseitigen, dass die Erwärmung des Gewächshauses eine ungleichmässige sein würde, indem die Temperatur in der Nähe des Heizapparats höher stehen müsste, als in den übrigen Teilen des Raumes. Verf. hat nun in seiner Gärtnerei in Gross-Lichterfelde mit Eckmann zusammen weitere Versuche mit elektrischer Heizung in Gewächshäusern angestellt. Die Mängel haben sich bisher noch nicht ganz beseitigen lassen, aber es lässt sich schon jetzt sagen, dass die elektrische Heizung unleugbare Vorzüge besitzt. Sie verbreitet genügende Wärme, und die Temperatur wird immer auf der gleichen Höhe erhalten, da der Strom sofort selbstthätig ausgeschaltet wird, wenn die Hitze zu hoch steigt. Man braucht nur das Thermometer auf einen bestimmten Grad einzustellen, und der Apparat sorgt dann selbst für die Einhaltung der betreffenden Temperatur. Die Anlage der elektrischen Heizung ist natürlich viel teurer, als andere Heizarten, aber es wird doch auch an Heizrohren, Kesseln u. s. w. gespart. Der Aufsatz von Bluth enthält noch viele Einzelheiten, die den Fachmann über die Vorzüge und die noch bestehenden Mängel der elektrischen Heizung mit Bezug auf ihre Anwendung in Gewächshäusern aufklären und denen später weitere Mitteilungen über das von uns schon öfter behandelte Thema des Einflusses der Elektrizität auf das Pflanzenwachstum folgen sollen. Vorstehendes Referat soll zur einstweiligen Orientierung unserer Leser über die betr. Einrichtung dienen.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege. — Elektragravüre, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Leipzig-Sellerhausen. — D. R. P. No. 124529 (Zusatz zum Patente 95081).

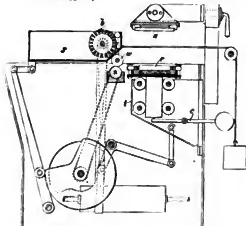


Fig. 24.

Nach dem Hauptpatent erfolgt die Herstellung von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall derart, dass ein aus poröser Masse hergestelltes Negativ der Form mit einem geeigneten Elektrolyten getränkt und mit sanftem Druck gegen das als Anode dienende Werkstück angedrückt wird. Bei Stromschluss tritt alsdann an den Berührungsstellen allmälig Auflösung des Metalles ein, bis schliesslich das ganze Negativ eingeätzt ist. Zur Durchführung des Verfahrens dient folgende, den Gegenstand des Zusatzpatentes bildende Vorrichtung.

Das Negativ *e* ist auf einem heb- und senkbaren Tisch *t* derart angeordnet, dass bei der tiefsten Stellung des Tisches zwischen Negativ und Anode *a* ein mit einer Reinigungsbürste *b* für die Anode versehener Schlitten *s* hindurchgeführt werden kann, welcher mittels einer Anfeuchtungswalze *w* dem Negativ frischen Elektrolyt zuführt. Hierdurch soll die durch den Aetzprozess auf der Oberfläche des Negativs bewirkte Alkalisierung des Elektrolyts aufgehoben werden. Mittels eines Hebels *c* wird das Negativ dem Fortschreiten der Aetzung entsprechend selbstthätig nachgerückt.

Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. — Dr. Georg Eschellmann in St. Petersburg. — D. R. P. No. 124622.

Zur Erzielung eines dichten Niederschlages lässt man den Strom bei öfterer Wiederholung in die Zeiteinheit regelmässig (symmetrisch) auf- und abschwanken, so zwar, dass er dabei immer über Null gespannt bleibt.

Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege. — F. Walloch in Berlin. — D. R. P. No. 124530.

Bei der Kathode werden Magnete angeordnet, welche auf die sich auf der Kathode ablagernden Metallteilchen anziehend wirken, so dass diese gezwungen werden, sich ausserordentlich dicht über einander zu lagern, d. h. also dichter, als wenn sie sich, wie beim gewöhnlichen galvanoplastischen Verfahren, einfach, ohne die anziehende Wirkung eines Magneten, auf einander lagern konnten.

Verfahren zur Ladung einer Sammlerbatterie ohne Zusatzmaschine. — Enrique Cisneros und Alois Micka in Madrid. — D. R. P. No. 124647.

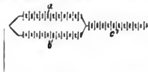


Fig. 25.

Die Batterie wird in drei Teile geteilt. Im ersten Zustand der Ladung (Fig. 1) werden zwei Teile *a* und *b* parallel und der dritte *c* in Reihe, im zweiten Zu-

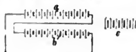


Fig. 26.

stand der Ladung (Fig. 2) aber die beiden bisher parallel geschalteten Teile *a* and *b* unter Ausschaltung des dritten, bereits vollgeladenen Teiles *c* in Reihe geschaltet.

Verfahren und Ofen zum elektrischen Schmelzen und Läutern von Glas. — Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., G. m. b. H. in Köln a. Rh. — D. R. P. No. 124702.

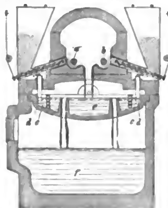


Fig. 27.

Der Glassatz wird den Elektrodenpaaren *a* and *b* zugeführt und durch die Lichtbogen geschmolzen. Die Schmelze wird in *e* durch einen Strom, welcher mittels

der in besondere Kammern *c* eintauchende Elektroden *d* zugeführt wird, weiter erhitzt und geläutert und im Raume *f* zur Verarbeitung gesammelt. Auch durch *f* kann zwecks Wärmezufuhr ein Strom geschickt werden.

Positive Polelektrode für galvanische Elemente. — V. Ludvigsen in Kopenhagen. — D. R. P. No. 124785.

Die Hülle, von welcher die um den Kohlenkern angeordnete Depolarisationsmasse umgeben ist, besteht aus Schilfgeflecht. Dieses hat vor andern gebräuchlichen Umhüllungsstoffen den Vorteil, dass es nach allen Richtungen hin gleichmässig biegsam, sehr widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit und Trockenheit, dabei von geringerem elektrischen Widerstand ist und vor allem dem über die beiden Enden der Hülle gegossenen Asphalt eine vorzügliche Haftfläche bietet.

Sammlerelektrode, welche aus kleinen, streifenartigen Teilelektroden besteht. — Victor Jeanty in Paris. — D. R. P. No. 124786.

Zur Herstellung einer Planté-Elektrode von sehr grosser Oberfläche sind dünne, mit Bleidraht *b* eng umwickelte Bleigitter *a* unter Belassung kleiner Zwischenräume derart neben einander angeordnet und durch

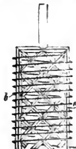


Fig. 28.

einen breiten Elektrodenrahmen mit einander fest verbunden, dass sie sich mit ihren Breitseiten gegenüberstehen.

ALLGEMEINES.

Das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer besitzt trotz des anscheinend lockeren Gefüges doch eine grosse Zähigkeit und Dehnbarkeit und übertrifft darin selbst das beste, durch Schmelzung hergestellte Feinmetall. Es lässt sich ohne Schwierigkeit zu Draht von 0,04 mm Dicke ausziehen, wovon 1 kg eine Länge von 89 km hat; seine elektrische Leitfähigkeit wird von keinem anderen Kupfer erreicht. Bei der günstigen Stromdichte von 20 Amp. auf 1 qm erfordert die Niederschlagung einer 1 cm dicken Feinkupferschicht 5 Monate Zeit; 1 e liefert in 24 Stunden bei einem Gehalte des Rohkupfers von 99,5 bis 99,6 pCt. Kupfer etwa 74 kg, bei 98 pCt. 46 kg, bei 95 pCt. 25 kg, bei 90 pCt. 15 kg Feinkupfer; so rasch steigt der Energieaufwand infolge des Anwachsens der elektromotorischen Gegenkraft mit der Zunahme der Verunreinigungen.

Ueber die Vertretung der Akkumulatoren-Industrie auf der Düsseldorfer Ausstellung berichtet der „Elektrot. Anz.": In Akkumulatoren sind alle Firmen des Ausstellungsgebietes vertreten. Das Paradestück der Akkumulatorentechnik ist die Akkumulatoren-Rundbahn. Sie ist von den Kölner Akkumulatoren-Werken, Gottfr. Hagen, Kalk bei Köln, erbaut und betrieben; das Batteriegewicht beträgt 2,2 t, die Betriebsspannung 170 Volt, Leistung ca. 100 km Fahrt mit einer Ladung. Ferner stellt die Firma aus: Muster von Platten, Montagematerial und komplette Zellen, stationär und transportabel. Die Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft, Hagen, hat eine Bufferbatterie für die Förderanlage der Zeche Zollern II bei Gelsenkirchen, sowie verschiedene Elemente, Batteriebestandteile und Photographien ausgestellt, die Akkumulatorenwerke System Pollak, Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Akkumulatoren für Licht- und Kraftzwecke mit Pollak- und Planté-Platten, transportable Batterien, elektrische Waggon- und Zugbeleuchtung, Orchestrions, medizinische Apparate, Wagenbeleuchtung, Handlaternen, Traktionszwecke, Zündbatterien, Notbeleuchtung u. s. w. in Celluloid-, Hartgummi- und Glasgefässen, ausserdem ein stationäres Element mit ausgeschlagenem Holzkasten, ein ebensolches mit Glasgefäss und eine Kollektion Platten für stationäre und transportable Elemente. Weiter sind vorhanden: Bleiwerk Neumühl, Morian & Co., Neumühl, mit Akkumulatoren für verschiedene Zwecke, Zellenbestandteilen, Bleiartikeln, bildlichen Darstellungen von ausgeführten Anlagen, die Akkumulatorenwerke E. Schulz, Witten an der Ruhr, mit Akkumulatoren für Licht-, Kraft- und Strassenbahnanlagen (Bufferbatterien), System Planté und Faure, transportablen Akkumulatoren jeder Art, mit Gitter-, Masse- oder Planté-Platten.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Hölbling, Viktor. Die Fabrikation der Bleichmaterialien, mit 240 in den Text gedruckten Figuren. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1902. Preis 8 M.

Das vorliegende Werk behandelt ein der Elektrotechnik sehr nahe stehendes Gebiet und speziell die elektrochemischen Verfahren zur Herstellung dieser Produkte füllen den grössten Teil des Werkes. Dasselbe wird daher schon aus diesem Grunde das grösste Interesse unserer Fachgenossen erregen. Bei dem Kapitel »Darstellung von Chlor durch Elektrolyse« sind die bekanntesten der dabei in der Technik verwandten Verfahren der Chlordarstellungen eingehend und sehr sorgfältig beschrieben, und es ist sowohl die inländische, wie insbesondere auch die ausländische Fabrikation in weitestem Masse berücksichtigt. Das Gleiche gilt für die in so grosser Menge auf elektrochemischem Wege dargestellten Bleichflüssigkeiten, die ebenfalls ausserordentlich eingehend und erschöpfend behandelt sind. Von den übrigen Bleichmaterialien, welche für Elektrochemiker in Betracht kommen, sind das Ozon, das Natriumsuperoxyd, das Calcium, Permanganat u. s. w. behandelt. Wir empfehlen das Werk, welches eine Monographie eines wichtigen Zweiges der technischen Elektrochemie darstellt, allen unseren Fachgenossen aufs wärmste.

Theis, Dr. Friedrich Carl. Die Breitbleiche baumwollener Gewebe. Mit 122 Illustrationen. Berlin W. Verlag von M. Krayn. 1902.

Das vorliegende, glänzend ausgestattete Werk behandelt in ausführlichster Darstellung das wichtige Gebiet der Breitbleiche baumwollener Gewebe. Dasselbe gewinnt für unsere engeren Fachgenossen, die Elektrochemiker, schon deshalb ein besonderes Interesse, weil im zweiten Teil desselben, dem chemisch-technischen, die in den letzten Jahrzehnten erfolgten Verbesserungen im Bleichprozess in ausführlichster Weise besprochen sind, und hierzu gehören auch in erster Linie die vielen in den jüngsten Jahren aufgetauchten elektrochemischen Verfahren zur Darstellung von Bleichmitteln und Bleichflüssigkeiten. Der Verfasser hat sich bei Beschreibung dieses Gebietes hauptsächlich an die Patentlitteratur gehalten und dieselbe in kritischer Weise gesichtet, so dass das betreffende Kapitel eine vortreffliche Uebersicht über den gegenwärtigen Stand der patentierten Verfahren mit besonderer Berücksichtigung ihrer Brauchbarkeit in der Praxis bildet. In einem Anhang, bei Gelegenheit der Bleicherei des Leinens und der Jute, sind auch die verschiedenen Bleichmethoden unter Verwendung von Ozon, Chlor, ozonisiertem Terpentinöl u. s. w. dargestellt. Da diejenigen Elektrochemiker, welche sich mit der Fabrikation derartiger Bleichmittel und Bleichflüssigkeiten beschäftigen, auch über deren Verwendung in der Praxis sich in erster Linie klar sein müssen, so können wir das Werk als einen guten Leitfaden zur Einführung in dieses Gebiet bestens empfehlen.

Budde, Dr. E. Energie und Recht, eine physikalisch-juristische Studie. Berlin. Carl Heymann's Verlag. 1902.

Die moderne Technik hat im vergangenen Jahrhundert einen so raschen und rapiden Aufschwung genommen, dass sie, soviel Gutes sie auch geschaffen hat, doch in ihrem raschen Siegeslaufe nicht mit allen Ueberlieferungen aus der guten alten Zeit aufzuräumen vermochte. Zu diesen Traditionen, die wir aus der guten alten Zeit in unser modernes technisches Leben übernommen haben, gehört in erster Linie der Jurist in seiner Stellung als Chef grosser, technischer Behörden. In früheren Zeiten, als es noch keine Technik gab, mag es gerechtfertigt gewesen sein, dem Juristen einen grossen Einfluss auf dem Gebiete der Eisenbahn, der Post, ja sogar der Rechtsprechung über technische Fragen einzuräumen. Was der juristische Einfluss aber bentzutage in technischen Dingen bedeutet, davon vermag wohl jeder Techniker ein Liedchen zu singen. Wir wollen auf die vielen Anekdoten, die über diesen Gegenstand kursieren, nicht näher eingehen, ist ein Teil derselben nicht wahr, so ist er doch immerhin gut erfunden. Welchen Einfluss es aber hat, wenn der Jurist in technischen Dingen in irgend einer Weise mitzureden hat, davon nur zwei Beispiele aus der jüngsten Zeit. Das eine ist das bekannte Urteil des Reichsgerichts über den Diebstahl an Elektrizität, über welches wir in dieser Zeitschrift schon mehrmals gehandelt haben (siehe diese Zeitschrift, Jahrgang IV. S. 6; 91; 117; 183; 273), das andere ist die Bewässerung Aegyptens, dessen Fruchtbarkeit unter juristischer Verwaltung rapide zurückging, so dass das Ende aller Kultur in diesem einst so blühenden Lande mit Sicherheit im voraus zu berechnen war, das aber mit einem Schlage einer neuen, hoffnungsvollen Zukunft entgegenging, als der englische Ingenieur Sir Colin Scott Moncrieff zum Chef der Verwaltung, und zwar nicht nur der technischen Verwaltung, sondern auch der Finanzverwaltung der Bewässerung des Nildeltas ernannt wurde. Die unter juristischer Herrschaft um Millionen zurückgegangene Produktion ist heute auf einen jährlichen Gewinn von über 100 Millionen Mark Ausfuhrware gestiegen[1]). Diese Beispiele lehren klar, dass es am besten ist, den Juristen von technischen Dingen möglichst fern zu halten, und dass in die leitenden Stellungen grosser technischer Behörden Techniker gehören, ebenso wie sich für die Beurteilung technischer Fragen die Schaffung technischer Gerichtshöfe ähnlich den Handelsgerichten, Seegerichten, Kriegsgerichten, doch mit anderer Organisation, empfehlen dürfte. Wie notwendig hier durchgreifende Aenderungen sind, zeigt das in weiten Schichten immer mehr um sich greifende Verlangen nach Einführung von Sondergerichten — ein Verlangen, dessen Berechtigung aus nichts besser, als schon allein aus dem Umstande erhellt, dass sich der Berliner Anwalt-Verein, der selbstverständlich dem Juristentum weiteren Boden nicht entziehen lassen will, im März 1902 gegen die Errichtung eines solchen Sondergerichts aussprach, „weil man solchem Verlangen, grundsätzlich entgegentreten müsse“. Mit Hausmittelchen, wie das vorliegende Werk eines darstellt, wird in dieser brennenden Frage keine Abhilfe geschaffen. Der Verfasser will in demselben die Begriffe der Energie dem Juristen klarer machen, und den Anlass hierzu gab ihm die bekannte Affaire des Diebstahls an Elektrizität. Ob nun die Juristen, die heutzutage die Vorgesetzten und Richter des Technikers sind, sich mit den Durchführungen des Verfassers vertraut gemacht haben oder nicht, wird unseres Erachtens für die Zukunft ganz gleichgültig sein. Besserung in den heute obwaltenden Verhältnissen kann nur durch eine gründliche Reform in dem oben angedeuteten Sinne geschaffen werden. Durch das Studium eines Buches, wie das vorliegende eines ist, wird, so sehr der gute Wille des Verfassers auch anzuerkennen ist, nichts gebessert, und werden Urteile, wie das betreffs des Diebstahls an Elektrizität, nicht verhindert werden. Schon am deswillen werden sie nicht vermieden werden, weil der Jurist, der das Buch heute mit heissem Bemühen studiert hat, morgen in die Lage kommen kann, über ein Objekt, dem die Dissociationstheorie oder sonst etwas Schönes zu Grunde liegt, aburteilen zu müssen. Was dann? Will dann der Herr Verfasser, nachdem das Urteil gefällt ist, wieder ein neues Buch schreiben und so fort, mit Grazie in infinitum? Wir müssen uns deshalb von unserem Standpunkte aus das nähere Eingehen auf das Buch selbst versagen, und wollen blos diejenigen, welche sich für die vorliegende Frage interessieren, auf dasselbe, gewissermassen als auf ein Zeichen der Zeit, hingewiesen haben.

Dr. Albert Neuburger.

[1]) Bayer. Industrie- und Gewerbeblatt. 1902. S. 62.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 40a. 15318. Verfahren zur elektrolytischen Wiedergewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen u. dgl. Charles Lyon Gelstharpe und Frederik Gelstharpe, Manchester.

Kl. 12k. R. 13256. Verfahren zur kontinuirlichen Herstellung von Cyaniden der Alkali- und Erdalkalimetalle aus Alkali bezw. Erdalkali, Kohle und Stickstoff im elektrischen Schachtofen. Dr. Hermann Mehner, Berlin, Knesebeckstr. 4.

Kl. 21c. St. 6523. Isolierung für Elektrizitätsleiter und Verfahren zu ihrer Herstellung. Max C. Staehler, Charlottenburg, Friedbergstr. 9.

Kl. 21c. B. 30614. Elektrischer Leiter mit Luftisolation. Charles Borel, Lyon.

Kl. 21c. S. 14888. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Widerstandskörpern aus Kohlenstoff und einer keramischen Grundmasse mit aufgebrannten metallischen Kontakten. D. Szanka u. Ganz & Co., Eisengiesserei- u. Maschienfabriks-Akt.-Ges., Budapest.

Kl. 21f. F. 15653. Verfahren zur Beseitigung des im Innern der Glühlampenglocken entstandenen Kohlenniederschlages. Ferdinand Fanta, London.

Kl. 48a. H. 23706. Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Bäder; Zus. z. Pat. 104111. Elektro-Metallurgie G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21h. L. 13653. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. Carl Luckow jr., Cöln a. Rh., Herwarthstr. 19.

Kl. 21c. H. 25278. Umhüllung aus mit Erhöhungen versehenen Papierstreifen für die Leiter elektrischer Kabel. George Edward Heyl-Dia, Warrington, Engl.

Kl. 21f. P. 12984. Verfahren zur Herstellung der stromleitenden Verbindung zwischen Glühfaden und Zuleitung in elektrischen Glühlampen. Josef Plechati, Berlin-Pankow.

Kl. 40b. A. 5700. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Metalllegierungen aus einem Schwermetall und einem Alkali- bezw. Erdalkali-Metall; Zus. z. Pat. 110548. Acker Process Parent Company, Niagara Falls, V. St. A.

Kl. 21c. A. 8247. Flüssigkeitsanlasswiderstand für Elektromotoren. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21c. E. 8225. Elektrischer Anlass- und Regelungswiderstand mit selbstthätiger Ausschaltung. The Electric Controller & Supply Company, Cleveland, Ohio.

Kl. 21f. H. 26622. Bogenlampe mit Carbid-Elektroden. Dr. Herman Keyzer, Amsterdam.

Kl. 21f. M. 15932. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern. E. L. R. E. Menges, Haag.

Kl. 12l. G. 15951. Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mittels Quecksilberkathode. James Dick Gilmour, Glasgow.

Kl. 21a. R. 15193. Fritter für Telegraphie mittels Hertz'scher Wellen. Octave Rochefort, Paris.

Erteilungen.

Kl. 21h. 131596. Verfahren zur Herstellung von durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff beständig regenerierbaren hohlen Elektroden. Otto Zöpke, Berlin, Potsdamerstr. 42.

Kl. 21h. 131872. Korkverschluss für galvanische Elemente. Erich Friese, Berlin, Neanderstr. 23.

Kl. 21b. 131893. Gasbatterie mit feuerflüssigem Elektrolyten. Oskar Britzke, St. Petersburg.

Kl. 48a. 132000. Befestigungsweise für Anoden an sich drehenden Anodenwellen. Sally Marxsohn, Gross-Gehrau, und Henry Welte, Frankfurt a. M., Textorstr. 97.

Kl. 21b. 132330. Verfahren zur Herstellung von Silberelektroden für alkalische Stromsammler. Dr. Rudolf Gahl, Hagen i. W., Wehringhauserstr. 34.

Kl. 21b. 132373. Verfahren zur Herstellung einer die Sammlerelektrode vollständig umschliessenden Celluloidhülle. Baron Henry Texier d'Arnoult, Paris.

Kl. 21f. 132428. Verfahren zur Umwandlung drahtförmiger Leuchtkörper aus Kohle in solche aus Osmium bezw. Ruthenium. Dr. Fritz Blau und Elektrische Glühlampenfabrik »Watt« (Scharf & Co.), Wien.

Kl. 21g. 132243. Einrichtung zur Erzeugung von Röntgenstrahlen. Salomon Rindauer, Budapest.

Kl. 48a. 132228. Verfahren zur Herstellung von galvanischen Metallniederschlägen. Johannes Erich Müller, Leipzig-Volkmarsdorf.

Kl. 12d. 132473. Filterelement aus Drahtgeflecht. Fritz Scheibler, Aachen, Am Viadukt 3.

Kl. 12h. 132588. Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode. Fa. W. C. Heraeus, Hanau.

Kl. 21b. 132450. Verfahren zur Formierung positiver Planté-Polelektroden unter Anwendung verdünnter Ammoniaklösung. Dr. Franz Peters, Westend-Berlin.

Kl. 21b. 132476. Verfahren zur Herstellung von Schwefelkupferbarren für Thermosäulen. Eugène Hermite und Charles Friend Cooper, Paris.

Kl. 21h. 132624. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus von einem Metallrahmen umschlossenen, durch kleine Zwischenräume von einander getrennten Metalllamellen besteht. Donato Tommasi, Paris.

Kl. 21g. 132541. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Kondensatoren. George Frederick Mansbridge, Wimbledon (England).

Kl. 48a. 132613. Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenhaken. Sally Marxsohn, Gross-Gerau, and Henry Welte, Frankfurt a. M., Textorstr.

Kl. 48a. 132614. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit von galvanisch stark vernickelten Blechen. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 172833. Vorrichtung an elektrischen Bogenlampen mit Metallelektroden zum gleichzeitigen Ein- und Ausschalten der Strom- und Kühlleitung durch die Drehungen des Wasserhahngriffes mittels eines Zahngetriebes und einer von demselben bethätigten Kontaktvorrichtung. Robert Otto, Berlin, Luisenstr. 22a.

Kl. 12i. 173213. Ozonerzeuger, bestehend aus einem in einem Gefässe befindlichen, festen und einem mit Schwimmer versehenen, losen Halter zur Befestigung der Phosphorstangen. Gustav Tauer, Berlin, Schönholzerstrasse 4.

Kl. 21b. 173193. Zinkelektrode für Ruhestrom-Elemente, mit einem Emailleüberzug am unteren Rande. Friedrich May, Halle a. S, Königstr. 13.

Kl. 21f. 173389. Sparer für Bogenlampen, mit auswechselbarem, feuerfestem Deckel und Abdichtungsplättchen für die Bogenlichtkohlen. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 173492. Bogenlampe mit Sparer, nach oben abgeschlossenem Brennraum und einem ringförmigen Abzugskanal für die im Brennraum erzeugte warme Luft, wobei der erwähnte Abzugskanal nach unten durch eine kleine, den Lichtbogen dicht umschliessende Glocke abgeschlossen ist. Elektrizitäts-Gesellschaft Hansen m. b. H., Leipzig.

Kl. 21f. 173559. Bogenlampe mit nach oben abgeschlossenem Brennraum und einem oben und unten offenen ringförmigen Abzugskanal für die im Brennraum erzeugte warme Luft. Elektrizitäts-Gesellschaft Hansen m. b. H., Leipzig.

Kl. 21g. 174045. Transportabler, elektrolytischer Unterbrecher, dessen Gefäss aus säurefestem Material besteht und mit Dichtungs-Deckelverschluss und Handgriff versehen ist. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 12i. 174684. Elektrolytischer Wasserzersetzer mit röhrenförmigen Elektroden, deren äussere Oberfläche mit Isoliermaterial bekleidet ist. Kölner Akkumulatoren-Werke Gottried Hagen, Kalk b. Köln.

Kl. 21i. 174372. Positive Kupfer-Elektrode mit einer Vorrichtung zur Aufnahme von Kupferoxyd für galvanische Kupferoxyd-Alkali-Zink-Elemente zur Erzeugung stärkerer, konstanter, elektrischer Ströme. Wilhelm Balland, Lüdenscheid.

Kl. 21g. 174420. Röntgenröhre mit Schutzhülle um die Antikathode. Fa. C. H. F. Müller, Hamburg.

Kl. 21g. 174421. Einrichtung zur Befestigung einer Elektrode an einer Vakuumröhre, mit angeschraubtem Elektrodenkörper an einem kelchförmigen Röhrenteil und in den hohlen Röhrenstiel hineinragendem Elektrodenstiel. Fa. C. H. F. Müller, Hamburg.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. Heft 4. Juli 1902.

ÜBER DIE REAKTIONEN BEI DER ENTSTEHUNG DES CALCIUM-CARBIDS.

Von *M. Gustave Gin.*

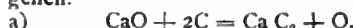
Die Gase, welche sich in den Calcium-Carbidöfen an der Umgebung der vertikalen Elektrode bilden, enthalten freien Sauerstoff. In den gasförmigen Produkten hingegen, welche aus der inneren Partie des Tiegels entweichen, findet man metallisches Calcium. Der Sauerstoff vermehrt sich mit der Stromdichte, und seine Entwicklung findet an der Stelle des Temperaturmaximums statt. Die Calciumdämpfe hingegen entstehen in einer Region mit niedriger Temperatur. Diese paradoxe Sauerstoffwickelung ist die Ursache, infolge deren die Elektroden sofort unterhalb der Oberfläche des schmelzflüssigen Gemisches abbrennen, ohne dass man mit Recht darauf schliessen könnte, dass diese Verbrennung eine Folge des Zutritts von atmosphärischem Sauerstoff sei. Vor dessen Einwirkung ist die Elektrode durch das pulverförmige Gemisch geschützt, welches sie an ihrem unteren Ende bedeckt, und gleichzeitig wirkt der Druck der entweichenden Gase derart, dass der Zutritt von Sauerstoff unmöglich ist.

Der ungeheuer feine Staub, welcher sich an den Carbidöfen absetzt, rührt fast ausschliesslich von verdampftem Calcium her und nicht von einer direkten Verdampfung des Calciumoxyds.

Es ist eine interessante Aufgabe, die Erklärung dieser Erscheinung zu versuchen. Einesteils haben die Versuche von Berthelot bewiesen, dass das Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen eine vollständige Dissoziation erleidet, die man mit der pyrogenen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe vergleichen kann. Diese Beobachtungen machen es zweifelhaft, ob sich das Kohlenoxyd bei den im Vergleiche noch viel höheren Temperaturen der Carbidöfen direkt bilden kann.

Andererseits ist das industriell verwendete Gemenge von Kalk und Kohle für die Carbiddarstellung anders zusammengesetzt, als es nach der Formel von Bullier zu erwarten wäre. Je nach der Art des verwendeten Ofens ändert sich auch die Menge des im Ueberschuss zugesetzten Kalkes.

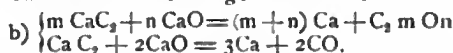
Endlich muss man bedenken, dass der Tiegel eines elektrischen Ofens eine Anzahl aufeinanderfolgender Zonen enthält, in denen die Temperatur rasch von innen nach aussen zu in dem der Wirkung des Stromes unterworfenen Gemische abnimmt und in welches sich eine Anzahl von chemischen Gleichgewichten bildet, die stufenweise nach dem von van t'Hoff aufgestellten Prinzipe variieren und zwar in einem Sinne, der nach dem Orte des Temperaturmaximums hin mehr und mehr endothermisch wird. Wenn in dieser Region die Temperatur eine so hohe ist, dass das Kohlenoxyd vollkommen dissoziiert, so wird die Bildung des Calcium-Carbids durch reine und einfache Substitution des Kohlenstoffes gegen den Sauerstoff des Oxyds nach folgender Formel vor sich gehen.



a) $CaO + 2C = Ca\,C_2 + O.$

Diese Formel erklärt die Entwicklung des Sauerstoffes, der mit der oberen Elektrode an ihrer heissesten Stelle in Beruhrung steht. Es ist möglich, dass zwischen der Region, wo das Kohlenoxyd dissoziiert ist, und derjenigen wo es unzersetzt bestehen kann, sich Zwischenreaktionen bilden, infolge deren Suboxyde des Kohlenstoffes entstehen.

Was die Entwicklung von Calcium-Dämpfen anbetrifft, so findet dieselbe an den Berührungsstellen des Kalkes und des Carbids nach den folgenden Formeln statt:



b) $\begin{cases} m\,CaC_2 + n\,CaO = (m+n)\,Ca + C_2\,m\,On \\ Ca\,C_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO. \end{cases}$

Dieselben bilden sich also, je nachdem in der betreffenden Region das Kohlenoxyd dissoziiert ist oder nicht. Die erste dieser beiden Reaktionen ist eine hypothetische Annahme, die zweite wurde durch Moissan bestätigt*). Die Reaktionen a und b erklären den Ueberschuss von Kalk, der bei der Fabrikation des Calcium-Karbids unbedingt angewendet werden muss, und die geringe Uebereinstimmung zwischen den industriellen Ausbeuten und derjenigen nach der Formel von Buillier.

*) Comptes rendus, 20. Januar 1902.

ÜBER DIE ERNIEDRIGUNG DES GEFRIERPUNKTES IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON ELEKTROLYTEN.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.* (Schluss.)

Anstatt daher die Koeffizienten von Barnes bei der Berechnung der Erniedrigungen seiner Mischungen zu verwenden, habe ich versucht, durch Interpolation bessere Werte zu erhalten. In jeder Reihe sind seine Koeffizienten mit den Konzentrationen der Mischungen in Bezug auf den veränderlichen Elektrolyten zusammen mit den Werten dargestellt, welche die Koeffizienten anzunehmen bestrebt sind, wenn die Konzentration der Mischung in Bezug auf einen solchen Elektrolyten bis ins Unendliche vermindert wird. Diese Werte wurden aus den Beobachtungen an einfachen Lösungen erhalten.

Durch die so erhaltenen Punkte zeichnete ich ebene Kurven und las aus den Kurven die mir wahrscheinlichen Werte der Koeffizienten ab. Die vorgenommenen Korrekturen waren in keinem Falle grösser als etwa $^1/_3\,^0/_0$, in den meisten Fällen sogar kleiner; meine Meinung ist, dass die grösseren im allgemeinen positiven Korrekturen die richtigeren sind. Diese Korrekturen beeinflussen die berechneten Werte nur sehr wenig; sie liegen zwischen den beobachteten und berechneten Werten. Grössere positive Korrekturen würden diese Uebereinstimmung noch mehr herbeiführen. In den folgenden Tabellen sind die korrigierten Werte der in den Rechnungen angewandten Koeffizienten enthalten, desgl. die Werte von Barnes; die ersteren sind in Klammern eingeschlossen.

Ferner sind auch die durch Interpolation erhaltenen Werte für die Koeffizienten für Lösungen von Null-Konzentration in Bezug auf den veranderlichen Elektrolyten angegeben und ebenfalls in Klammern eingeschlossen.

Tabelle II. Erniedrigung in komplexen Lösungen.

Konzentration (Gr. Aequiv. /l.) in Bezug auf		Ionisationskoeffizienten bei 0° C.		Erniedrigung des Gefrierpunktes beobachtet	berechnet	Differenz
(1) Lösungen, Chlorkalium und -Natrium enthaltend.[1])						
K Cl	Na Cl	K Cl	Na Cl			
.025	.000	(.917)	(.903)	—	—	—
.025	.015	.902 (.901)	.886 (.887)	.1406	.1413	+.0007
.025	.03	.890	.878 (.877)	.1942	.1936	—.0006
.025	.04	.883 (.884)	.866 (.869)	.2283	.2282	—.0001
.025	.05	.878 (.879)	.863	.2648	.2627	—.0021
.025	.1	.854 (.855)	.834	.4361	.4325	—.0036
.15	.000	(.843)	(.830)	—	—	—
.15	.015	.840 (.841)	.825 (.826)	.5661	.5647	—.0017
.15	.03	.838 (.8385)	.821 (.822)	.6164	.6156	—.0008
.15	.04	.835 (.837)	.818 (.819)	.6519	.6495	—.0024
.15	.05	.833 (.8355)	.816	.6856	.6833	—.0023
.15	.1	.827 (.826)	.798	.8546	.8496	—.0050
(2) Lösungen, Chlornatrium und Chlorwasserstoffsäure enthaltend.						
H Cl	Na Cl	H Cl	Na Cl			
.025	.000	(.903)	(.970)	—	—	—
.025	.015	.883 (.886)	.960 (.961)	.1436	.1425	—.0011
.025	.025	.877 (.876)	.958 (.957)	.1786	.1776	—.0010
.025	.04	.866 (.869)	.952 (.951)	.2307	.2305	—.0002
.025	.05	.860 (.862)	.947	.2654	.2654	+.0000
.025	.1	.836 (.833)	.924 (.926)	.4438	.4375	-.0063
.15	.000	(.830)	(.919)	—	—	—
.15	.015	.825 (.827)	.919	.5752	.5702	—.0050
.15	.025	.824 (.8235)	.919	.6103	.6043	—.0060

[1]) Die Ionisationskoeffizienten, die zur Berechnung der Erniedrigungen dieser Reihen dienten, basierten auf den ersten Reihen der Beobachtungen an chlorwasserstoffsauren Lösungen, weil diese Beobachtungen an den Lösungen gemacht wurden, die thatsächlich mit Natriumchloridlösungen vermischt waren. Sie wurden von **Barnes** ausgeführt.

Tabelle II. (Fortsetzung.) Erniedrigung in komplexen Lösungen.

Konzentration (Gr. Aequiv. /l.) in Bezug auf			Ionisationskoeffizienten bei 0° C.			Erniedrigung des Gefrierpunktes		
						beobachtet	berechnet	Differenz
(3) Lösungen, Kalium- und Natrium-Chlorid und Chlorwasserstoffsäure enthaltend.								
K Cl	Na Cl	H Cl	K Cl	Na Cl	H Cl			
.01667	.02	.01667	.890	.874	.962	.1878	.1887	+.0009
.01667	.03333	.02667	.875	.860	.944	.2712	.2694	—.0018
.01667	.06667	.03333	.853	.838	.931	.4070	.4060	—.0010
.10	.02667	.03333	.840	.825	.919	.5515	.5502	—.0013
.10	.03333	.06667	.833	.814	.913	.6952	.6871	—.0081
(4) Lösungen, Kalium und Natriumsulfate enthaltend.								
$^1/_2$ K_2SO_4	$^1/_2$ Na_2SO_4		$^1/_2$ K_2SO_4	$^1/_2$ Na_2SO_4				
.025	.025		.7555	.7525		.1187	.1189	+.0002
.0275	.0275		.7470	.7437		.1299	.1300	+.0001
.03	.03		.7407	.7354		.1411	.1411	±.0000
.035	.035		.7330 (.7310)	.7218		.1634	.1632	—.0002
.04	.04		.7232	.7118		.1854	.1853	—.0001
.05	.05		.7106 (.7070)	.6924 (.6930)		.2284	.2293	+.0009
.075	.075		.6717 (.6730)	.6587 (.6567)		.3327	.3345	+.0018
.1	.1		.6457	.6203 (.6230)		.4324	.4350	+.0026
.125	.125		.6265 (.6285)	.5959		.5295	.5343	+.0048
(5) Lösungen, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure enthaltend.								
H Cl	$^1/_2$ H_2SO_4		H Cl	$^1/_2$ H_2SO_4				
.02585	.000		(.968)	(.698)		—	—	—
.02585	.0203		.965 (.966)	.647 (.652)		.1368	.1362	—.0006
.02585	.0508		.962	.622 (.626)		.1970	.1975	+.0005
.02585	.0811		.955 (.958)	.613 (.612)		.2587	.2572	—.0015
.02585	.102		.954 (.956)	.605 (.606)		.2994	.2982	—.0012
.02585	.203		.941	.586		.4947	.4929	—.0018
.02585	.304		.922	.570		.6821	6821	±.0000
.1525	.0203		.918	.560		.5812	.5750	—.0062
.1525	.0508		.917	.558		.6457	.6331	—.0126

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten in den obigen Tabellen ist ausserordentlich bei den schwächeren Sulfatlösungen, wie zu erwarten war, wenn man erwägt, dass diese Lösungen sämtlich in Bezug auf die beiden Elektrolyten dieselbe Konzentration haben und dass die schwierigere Methode zur Bestimmung ihrer Ionisationskoeffizienten angewandt wurde. Diese Uebereinstimmung trifft namentlich bei einer totalen Konzentration von 0,1 zu, einer Konzentration, bei der die in Tabelle I enthaltenen Werte eigentlich eine Divergenz bewirken müssten.

Bei den Lösungen, welche zwei Chloride enthalten, weichen die berechneten Werte bedeutend von den Beobachtungen ab; in den verdünnteren Lösungen beider Reihen liegen jedoch die Unterschiede entweder innerhalb oder nur wenig über der wahrscheinlichen Grenze des Beobachtungsfehlers.

Diejenigen Lösungen, welche zwei Sauren enthalten, können natürlich nicht so genau übereinstimmen. Die Nulldifferenz für die sechste Lösung ist wahrscheinlich zufällig.

Anwendung auf die Bestimmung der Erniedrigungskonstanten für Elektrolyte.

Aus der Form der oben gebrauchten Ausdrücke für die äquivalente Erniedrigung verdünnter Lösungen

$$\delta = k\,(1-\alpha) + l\,\alpha$$

geht hervor, dass die Konstanten k und l, wenn sie durch Beobachtungen an genügend verdünnten Lösungen bestimmt wurden, einfach auf die Erniedrigungskonstante für nichtgetrennte Moleküle bezogen werden müssen, z. B. die von jedem Grammmolekül des nicht getrennten Elektrolyten erzeugte Erniedrigung und die Erniedrigungskonstante für die freien Ionen, oder die von jedem Grammion der freien Ionen erzeugte Erniedrigung, die wir entsprechend mit D und d bezeichnen wollen.

Bei den Chloriden ist $k = D$, wenn k die von einem Grammäquivalent des nichtgetrennten Salzes erzeugte Erniedrigung und jedes Grammäquivalent auch ein Grammmolekül ist, und wenn l die von einem Grammäquivalent des dissociierten Salzes erzeugte Erniedrigung bezeichnet, so ist bei der Annahme, dass beide Arten der freien Ionen zur Erniedrigung des Gefrierpunktes in gleicher Weise beitragen, $l = 2\,d$.

Bei den Sulfaten ist $k = \frac{D}{2}$ und $l = \frac{3\,d}{2}$, wenn man annimmt, dass sie sich in drei freie Ionen getrennt haben, nämlich 2 K und SO_4, da ja jedes Grammmolekül 2 Grammäquivalente enthalt. Sind sie jedoch in 2 freie Ionen getrennt, K und K SO_4, so haben wir $k = \frac{D}{2}$ und $l = d$.

Sind daher die Werte von k und l bekannt so, können wir diejenigen von D und d finden.

Im allgemeinen werden jedoch k und l mit einem ganz verschiedenen Genauigkeitsgrade bestimmt worden sein.

In der beifolgenden Figur sei A B oder A B' die wirkliche Kurve, welche die Beziehung der äquivalenten Erniedrigung (δ) zum Ionisationskoeffizienten (α) für einen gegebenen Elektrolyten darstellt.

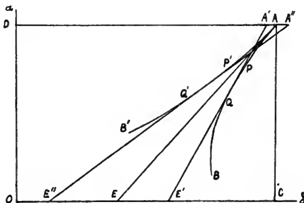


Fig. 29.

Wenn AC gleich der Längeneinheit ist, wird der Punkt A die äusserste Verdünnung darstellen. Mit den wirklichen Werten von k und l, die für die äusserste Verdünnung anwendbar sind, und mit den wirklichen Werten der Ionisationskoeffizienten wird die Linie $\delta = k(1-\alpha) + l\alpha$ (A E) die Tangente an A B oder A B' in A sein. Da nun für $\alpha = 1$ $\delta = l$ wird, so muss die Linie A D gleich l sein; und da für $\alpha = 0$, $\delta = k$ ist, muss die Linie O E gleich k sein.

Mit Beobachtungswerten innerhalb der Verdünnung von P bis Q oder P'' bis Q', die durch Fehler beeinflusst sind, wird die bestimmte Linie A' E' oder A'' E'' anstatt A E sein. Der Wert, den wir für k erhalten, wird also gleich O E' oder O E'' und für l = A' D oder A'' D sein.

Wenn P Q oder P' Q nicht weit von A entfernt ist, wird l im allgemeinen mit einer viel grösseren Genauigkeit als k bestimmt werden, und der Fehler bei seiner Bestimmung wird um so kleiner sein, je verdünnter die Lösungen sind, an denen die Beobachtungen angestellt werden und je genauer die Beobachtungen sind.

Infolge der weiten Grenze des Fehlers bei Beobachtung der Erniedrigung in sehr verdünnten Lösungen ist es leider nicht möglich, Beobachtungen anzuwenden, die den in der unmittelbaren Nähe von A liegenden Teilen der Kurve entsprechen.

Die Thatsache also, dass wir bei der Darstellung von Versuchskurven elektrisch bestimmte Ionisationskoeffizienten anwenden müssen, kann möglicherweise eine andere Fehlerquelle herbeiführen; bei den Verdünnungen jedoch, bei denen es möglich ist, genaue Erniedrigungsbeobachtungen zu machen, wird der durch den Unterschied zwischen den elektrisch bestimmten und den thatsächlichen Koeffizienten wahrscheinlich klein sein.

Während daher die Bestimmung der Erniedrigung der freien Ionen aus dem gefundenen Werte für l durch einen bedeutenden Fehler beeinflusst wird, ist es von Interesse zu untersuchen, wie sie sich für die untersuchten Elektrolyten gestalten.

Die folgende Tabelle III enthält die Werte von k und l für die oben erwähnten Elektrolyte und die aus diesen Werten enthaltenen Erniedrigungskonstanten für die nichtgetrennten Moleküle und die freien Ionen.

Bei den Sulfaten, bei denen die Lösungen sehr verdünnt sind, ist angenommen, dass sie sich in drei freie Ionen trennen, obwohl man durch die positiven Differenzen bei den Sulfaten in Tabelle I vermuten könnte, dass die Trennung in zwei freie Ionen erfolgt ist.

Tabelle III.

Elektrolyt	Ionisations-Konstante		Erniedrigungs-Konstanten für	
	k	l	Nicht getrennte Moleküle	Freie Ionen
K Cl	2.032	3.682	2.032	1.841
Na Cl	2.071	3.741	2.071	1.871
H Cl (1. Reihe)	1.564	3.664	1.564	1.832
H Cl (2. Reihe)	1.433	3.700	1.433	1.850
K_2SO_4	1.097	2.780	2.194	1.853
Na_2SO_4	1.098	2.812	2.196	1.875
H_2SO_4	0.881	2.746	1.762	1.831

Wie aus obigem zu ersehen, musste man erwarten, dass die Werte der durch Moleküle hervorgerufenen Erniedrigung vom Teilstrich(?) weit entfernt sind, während diejenigen für die freien Ionen sich näher befinden mussten. Man gewahrt sogleich, dass die letzteren fast genau denselben Wert haben, welchen man vom theoretischen Standpunkte bei genauer Beobachtung erwarten musste.

Interessant ist, dass die für Chlorkalium und Chlornatrium erhaltenen Werte mit Raoult's Resultaten genau übereinstimmen, obgleich sie mittels einer ganz verschiedenen Methode gewonnen sind, die eine Anwendung der Ionisationskoeffizienten nicht zulässt.

Dieser ausgezeichnete Experimentator machte eine Reihe von Erniedrigungsbeobachtungen an verdünnten Lösungen dieser Elektrolyte, und durch graphische Darstellung seiner Molekular-Erniedrigungen

in Verbindung mit den Erniedrigungen selbst erhielt er Kurven, die in der Gegend grosser Verdünnung eine starke Krümmung zeigten.

Durch Verlängerung dieser Kurven bis zum Schnitt mit der Achse der Molekular-Erniedrigung fand er, dass die letztere für unendliche Verdünnung 36,8 für Chlorkalium und 37,2 für Chlornatrium betrug.

Es wird gewöhnlich aus der Analogie der Ergebnisse der Beobachtungen an Nicht-Elektrolyten verschiedener Art und Zusammensetzung angenommen, dass die durch alle Moleküle in verdünnten Lösungen erzeugte Erniedrigung dieselbe ist, welches auch die Substanz sei oder ob nicht getrennte Moleküle oder freie Ionen vorhanden sind.

Bei der Annahme, dass die Erniedrigungskonstanten für nichtgetrennte Moleküle und freie Ionen bei allen Elektrolyten dieselben sind, können wir die obigen Bestimmungen anwenden, um noch genauere Werte derselben zu erhalten. Denn einige der bei der Bestimmung der k und l entstandenen Fehler sind sowohl positiv wie negativ.

Die geraden Linien, welche die Versuchskurven in der äussersten Verdünnung darstellen, können sowohl zu hoch als zu niedrig sein und eine zu grosse oder zu kleine Neigung nach der Erniedrigungsachse haben.

Fehler, die aus der Unreinheit des Wassers, der Ionisation des Wassers selbst und der Anwendung der elektrisch bestimmten Ionisationskoeffizienten können oder können auch nicht dem Zeichen nach so veränderlich sein.

Da jedoch die ersteren Fehlerquellen wahrscheinlich die hauptsächlichsten sind, werden die durchschnittlichen Werte der entsprechenden Erniedrigungkonstanten der obigen Tabelle eine genauere Annäherung an die wahren Werte geben, wenn es allgemeine Werte giebt und keine individuellen Bestimmungen.

Als Durchschnittswert für die Erniedrigungskonstante ergiebt sich für nichtgetrennte Moleküle 1,895 und für freie Ionen 1,850.

Bei der weiteren Annahme, dass die Erniedrigungskonstanten für nichtgetrennte Moleküle und freie Ionen dieselben sind, würde der allgemeine Wert für die letzteren gefunden sein, da er durch den kleineren Fehler weniger beeinflusst wird.

Von Interesse ist es, dass die Erniedrigungskonstante — für nichtgetrennte Moleküle[1] und freie Ionen als dieselbe angenommen — für alle Elektrolyte den Wert 1,85 hat, weil man diesen angenäherten Wert sowohl auf Grund theoretischer Betrachtungen als auch der Ergebnisse der Beobachtungen an Nicht-Elektrolyten zu finden erwartet. Es ist indessen deshalb von Interesse, da er eher den Wert der oben angewandten Methode als den Wert des Resultats angiebt. Bei durchgehender Anwendung würden die obigen Beobachtungen ein etwas abweichendes Resultat ergeben; denn bei der Bestimmung des durchschnittlichen Wertes haben wir angenommen, dass alle individuellen Bestimmungen denselben Einfluss haben. Augenscheinlich haben sie aber verschiedenen Einfluss. Es ist kaum der Mühe wert, ihre gegenseitige Zuverlässigkeit zu schätzen, weil es bei keiner Untersuchung, die eine genaue Bestimmung der Erniedrigungskonstanten durch obige Methode ergeben soll, notwendig sein würde, unsere ganzen Kenntnisse über die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Elektrolyte in Betracht zu ziehen.

Das Resultat ist indessen insofern interessant, als es scheint, dass die oben angewandte Methode uns ein Mittel in die Hand giebt, die irreführende Vielheit der Beobachtungen zu vereinfachen, welche sich in diesem Teil der experimentellen Untersuchung anhäufen.

Man fand es praktisch für unmöglich, Werte der Erniedrigungskonstanten für verschiedene Elektrolyte und infolgedessen die Bestimmung seines Wertes unter der Annahme, dass er einen allgemeinen Wert hat, dadurch zu erhalten, dass man die Beobachtungen bis zur äussersten Verdünnung erstreckte, wegen der grossen prozentualen Fehler, denen derartige Beobachtungen unterworfen sind.

Die obige Methode scheint uns aber in den Stand zu setzen, eine angenäherte Lösung der Frage mittels Beobachtungen an verdünnten Lösungen zu erhalten, bei denen die Bestimmungen der Erniedrigung genau ausgeführt werden können.

LEITUNGSWIDERSTAND BEZW. -VERMÖGEN VON METALLEN, LEGIERUNGEN UND GELÖSTEN ELEKTROLYTEN.

Von *Rudolf Mewes.* (Schluss.)

II. Abhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens von der Temperatur.

Bevor ich auf die Ableitung des Gesetzes der Veränderung des elektrischen Leitungsvermögens mit der Temperatur eingehe, sind kurz die von früheren Forschern bereits aus den Beobachtungen abgeleiteten Ergebnisse zu besprechen. Was zunächst die hierher gehörigen Arbeiten älterer Forscher anbetrifft, so ist in erster Linie darauf hinzuweisen, dass bereits Clausius auf Grund der Untersuchungen von Arendtsen über den galvanischen Leitungswiderstand der Metalle bei verschiedenen Temperaturen die Vermutung ausgesprochen hat, dass der Leitungswiderstand der einfachen Metalle im festen Zustande der absoluten Temperatur nahezu proportional sei, also für 1° C. im Mittel 0,0037 betrage (cf. Pogg. Ann. Bd. 104, S. 650, 1858). Die Berechtigung dieser Vermutung hat Werner v. Siemens in seiner im Jahre 1861 in Poggendorffs Annalen veröffentlichten Abhandlung über die Widerstandsmasse und die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Temperatur nachgewiesen und die vorhandenen Abweichungen bei einzelnen festen Metallen als Folgen von Verunreinigungen erklärt. Die Ansicht desselben, dass auch das Quecksilber, welches im flüssigen Zustande eine entschiedene Ausnahme macht, im starren Zustande und in genügendem Abstande vom Schmelzpunkte sich in seinem Verhalten betreffs des Leitungswiderstandes den anderen Metallen anschliessen werde, ist durch die bekannten, nur wenig von einander abweichenden Beobachtungen Dr. Grunmachs und Dr. Webers über das Leitungsvermögen des festen Quecksilbers bestätigt worden. In der That ist nicht nur nach den Beobachtungen von Arendtsen, sondern auch nach denjenigen von Siemens, Matthiessen, Benoit und Lorenz die Abnahme der galvanischen Leitungsfähigkeit für 1 G. im Mittel 0,0037, ein Wert, der nahe mit dem Ausdehnungskoeffizienten der dem Mariotte Gay-Lussac'schen Gesetze folgenden Gase übereinstimmt. Die theoretische Erklärung und Begründung dieser Uebereinstimmung ist meines Wissens, wenn man von meinen Arbeiten in der »Elementaren Physik des Aethers« absieht, bisher noch nicht gegeben worden. Dieselbe ergiebt sich jedoch, wie ich a. a. O. gezeigt habe, ohne weiteres aus dem Nachweise, dass die Elektrizität ebenso wie die Wärme und das Licht eine Wellenbewegung des Aethers ist. Denn nach dieser Anschauung ist der Aether der Träger der elektrischen Schwingungen; derselbe füllt aber nur den zwischen den einzelnen Körpermolekülen befindlichen Raum aus; folglich kann auch nur dieser Zwischenraum, die eigentliche Wirkungssphäre der elektrischen Wellen, im wesentlichen den Widerstand bedingen, den dieselben beim Durchgang durch die Metalle erleiden. Die Veränderung des galvanischen Leitungswiderstandes wird demnach der Zwischenvolumänderung des leitenden Metalles direkt proportional sein müssen. Am Schluss des ersten Abschnittes war jedoch das Ergebnis gefunden worden, dass das Leitungsvermögen der brechenden Kraft $n^2 - 1$ direkt proportional ist; demnach muss der Widerstand der brechenden Kraft umgekehrt proportional sei, und folglich auch mit Rücksicht auf die vorstehenden Ausführungen auch das Zwischenvolumen der brechenden Kraft umgekehrt proportional sein. Kennt man das Gesetz, nach welchem eine der Grössen, Zwischenvolumen, brechende Kraft, Leitungsvermögen oder Leitungswiderstand, sich mit der Temperatur ändert, so hat man nach den entwickelten Schlussfolgerungen der Vibrationstheorie auch ohne weiteres das Gesetz der Aenderung aller dieser Grössen mit der Temperatur. Nun habe ich bereits mehrfach gezeigt, dass das Zwischenvolumen und die brechende Kraft nach den genauesten Beobachtungen dem soeben abgeleiteten Gesetze gehorchen, dass nach den oben angeführten Versuchen von Arendtsen, Siemens, Matthiesen, Grunmach und Weber auch der Leitungswiderstand sich ähnlich wie das Volumen nach dem nur näherungsweise giltigen Gay-Lussac'schen Gesetze mit der Temperatur ändert.

Es liegt somit die Vermutung sehr nahe, dass diese Grössenänderung bei den genaueren Gesetzen über das Zwischenvolumen und die brechende Kraft, welche ich kürzlich in der »Elektrochemischen Zeitschrift« in Hft. 10 d. VII. Jhrg. abgeleitet und durch die Beobachtungen von den niedrigsten bis zu den

höchsten Temperaturen als richtig nachgewiesen habe, den Forderungen der Theorie erst recht entsprechen wird. In der genannten Arbeit betonte ich bereits mit Bezugnahme auf die Dewar-Flemming'schen Versuche uber die Widerstandsanderung der Leiter mit abnehmender Temperatur (a. a. O. S. 223 r. Sp. unten), dass auch die Widerstandsanderung der Leiter mit abnehmender Temperatur nach einer dem von mir gefundenen Spannungsgesetz ganz gleichen Formel erfolgt.

Das Zwischenvolumengesetz lautet:

$$v_t - x = (v_0 - x)(1 + \alpha)^{T_t - T_0} \qquad 27)$$

demgemäss würde sich für den Leitungswiderstand das Gesetz

$$W_t = W_0 (1 + \alpha)^{T_t - T_0} \qquad 28)$$

und für das Leitungsvermogen das umgekehrte Verhaltnis, d. h.

$$L_t = L_0 (1 + \alpha)^{-(T_t - T_0)} = L_0 (1 - \alpha)^{T_t - T_0} \qquad 29)$$

ergeben. Damit würde dann auch gut übereinstimmen, dass nach den vorhandenen Versuchen von v. Lang auch die brechende Kraft nach einer ganz gleichen Exponentialformel sich ändert, namlich die Gleichung

$$n_t^2 - 1 = (n_0^2 - 1)(1 + \alpha)^{-(T_t - T_0)} = (n_0^2 - 1)(1 - \alpha)^{T_t - T_0}$$

besteht. Die nachfolgenden aus dem bekannten Tabellenwerk von Landot und Börnstein entnommenen Versuchszahlen beweisen, dass der elektrische Leitungswiderstand bezw. das elektrische Leitungsvermögen sich thatsächlich durch die oben abgeleiteten Formeln gesetzmasig mit grosser Annäherung darstellen lässt, wahrend die Lang'schen Brechungsexponenten der Exponentialformel 30 entsprechende Werte fur die brechende Kraft ergeben.

Brechende Kraft der Luft.

t	n	$n_t^2 - 1$	$\frac{T_t}{T_0}$	$\frac{n_0^2 - 1}{n_t^2 - 1} = (1 + \alpha)^{T_t - T_0}$	$1{,}00256^{T_t - T_0}$
0°	1,0002945	0,0005890	1	1	1
10°	857	714	1,036	1,034	1,026
20	773	546	1,072	1,062	1,053
30	695	390	1,109	1,093	1,080
40	621	242	1,145	1,123	1,108
50	551	102	1,181	1,154	1,136
60	487	0,0004977	1,21	1,184	1,166
70	427	854	1,254	1,213	1,196
80	371	742	1,29	1,242	1,227
90	321	642	1,327	1,269	1,259
100	275	550	1,366	1,295	1,292

Tabelle uber den Leitungswiderstand der Leiter.

Leiter	Temperatur	Lösungswiderstand beob. $\frac{L_0}{L_t}$		ber. $\frac{L_0}{L_t}$	log. $(1 + \alpha)$ ber. aus $(1 + \alpha)^{T_t - T_0} = \frac{L_0}{L_t}$
Quecksilber	− 30	1,027	1	1	
	+ 20	0,9831	1,0446	1,0472	0,00038
	+ 10	0,99105	1,0365	1,0375	0,00039
	+ 20	0,98214	1,0456	1,0472	0,000387
	25	0,9770	1,051	1,0520	0,000393
	50	0,9546	1,075	1,0764	0,0003926
	100	0,9106	1,128	1,1272	0,0004025
		0,9111	1,127	1,1272	0,0003993

Leiter	Temperatur	Lösungswiderstand	beob. $\frac{L_0}{L_t}$	ber. $\frac{L_0}{L_t}$	log. $(1+\alpha)$ ber. aus $(1+\alpha)\, T_1 - T_0 = \frac{L_0}{L_t}$
	150	0,8678	1,183	1,183	0,0004054
		0,8691	1,182	1,183	0,00040343
	200	0,8276	1,241	1,236	0,0004077
		0,8232	1,248	1,236	0,0004183
	225	0,8069	1,273	1,2589	0,0004111
	250	0,7798	1,317	1,2658	0,000426
	300	0,7367	1,4	1,3552	0,000443
	350	0,6944	1,479	1,4191	0,000447
				Mittel rund	0,000400
Aluminium	0°	20,97	1	1	
	100°	16,15	1,3	1,3	0,0011139434
Antimon	0°	2,053	1	1	
	100°	1,421	1,44	1,319	0,001583625
	450°	0,59	3,5	3,50	0,0012023
Cadmium	0°	13,46	1	1	
	100°	9,50	1,417	1,3	0,0015137
	318°	5,69	2,367	2,367	0,001114
Kobalt	0°	9,685	1	1	
	100°	7,823	1,238	1,214	0,0009272
	200°	5,892	1,474	1,474	0,000842
Wismut rein	0°	0,4277	1	1	
	23°	0,4305	0,994	1,014	
	50°	0,4031	1,061	1,03	0,00514
	100°	0,4042	1,058	1,06	0,000245
	150°	0,3680	1,162	1,09	0,000434
	271°	0,3642	1,174	1,174	0,000265
Zinn	0°	8,726	1	1	
	100°	6,091	1,433	1,35	0,001562
	226,5	4,488	1,94	1,94	0,0013
50 Fe + 50 Ni	0°	2,61	1	1	
	200°	1,502	1,738	1,3	0,0012
	600°	0,9387	2,78	2,00	0,00073
	1000°	0,8835	2,95	2,95	0,00050
Platin	− 78,2° C.	1 : 3,687	1	1	
	+ 0,7	1 : 5,338	1,45	1,362	0,00177
	+ 25,7	1 : 5,857	1,60	1,502	0,00197
	+ 51,4	1 : 6,388	1,74	1,661	0,00186
	+ 75,3	1 : 6,859	1,86	1,824	0,00176
	+ 99,1	1 : 7,337	2,0	2,0	0,00170

Die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Werte des Leitungswiderstandes von Metallen und Metalllegierungen beweisen, dass das alte Clausius'sche Gesetz, die elektrischen Widerstande seien der absoluten Temperatur umgekehrt proportional, nicht richtig ist, sondern die Aenderung des Leitungswiderstandes durch die von mir abgeleitete Exponentialformel mit genugender Annaherung wiedergegeben wird. Wollte man vollstandige Uebereinstimmung zwischen der Theorie und der Beobachtung erhalten, so müsste man entsprechend der genaueren Strahlungsgleichung

$$S_t = S_0 (1 + \alpha - \beta [T_t - T_0])^{T_t = T_0}$$

eine solche Exponentialformel mit zwei Konstanten α und β benutzen. Da jedoch die Konstante β durchweg sehr klein ist, bei dem vollständig reinen Quecksilber die einfachere Formel fur das Temperaturintervall von -30° bis $+350^{\circ}$ mit den Beobachtungen fast vollstandig übereinstimmende Resultate liefert, so halte ich es für überflussig, für die übrigen Metalle, bei denen die Reinheit fraglich und die Zahl der Beobachtungen eine zu geringe ist, diese höchst umständliche Rechnung durchzufuhren, zumal da zu erwarten steht, dass durch planmassige Versuche wie beim Quecksilber die einfache, der Zinseszinsformel entsprechende Exponentialformel sich als in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen erweisen durfte.

Es bleibt nunmehr noch übrig, das Gesetz betreffs der Aenderung des Leitungswiderstandes auch fur Elektrolyte zu prufen.

Diese Aufgabe würde sich in bequemer Weise dadurch losen lassen, dass man einfach die Richtigkeit der aufgestellten Formel an den Beobachtungen uber die Aenderung des Widerstandes der Elektrolyte mit steigender Temperatur pruft; diese Art der Behandlung dieses so wichtigen Problemes besitzt aber den grossen Nachteil, dass man uber das eigentliche Wesen des Widerstandes keine mechanisch verständliche Erklarung erhalt und insbesondere keinen Anhaltspunkt zur Begründung der eigentumlichen Erscheinung bekommt, warum bei den Elektrolyten im Gegensatz zu den Leitern der Widerstand mit steigender Temperatur kleiner wird. Ausserdem wird es nach dieser Betrachtungsweise nicht leicht werden, zwischen den Erscheinungen des elektrischen Widerstandes und den Vorgangen der Elektrolyse, welche zweifellos in engster Beziehung zu einander stehen, einen gesetzmassigen Zusammenhang aufzufinden und damit auch zugleich von der Elektrochemie aus das mechanische Band zwischen den rein physikalischen und rein chemischen Vorgangen zu erfassen und die beiden so lange getrennten Wissenszweige auf Grund allgemeiner mechanischer Grundsatze wieder zu vereinigen. Um dies allgemeinere Ziel zu erreichen, gehe ich daher nochmals auf die in der Einleitung bereits erwahnten Anschauungen uber die Konstitution der Materie, d. h. auf die molekulare Beschaffenheit des Stoffes oder besser auf die Wirkungen der Molekularkräfte zuruck, da ja, im Grunde genommen, die elektrischen Vorgange ebenfalls nur auf das Zusammenwirken der elektrischen Schwingungen mit den Molekularkraften hinauskommen.

Die Molekularphysik sieht bekanntlich die verschiedenen Körper als ein Aggegrat diskreter Teilchen, der physikalischen Moleküle, an und sucht auf Grund dieser Anschauung unter Zuhilfenahme der Voraussetzung, dass zwischen den einzelnen Molekulen Anziehungs- und Abstossungskrafte wirken, die Aggregatzustande der Korper, die grossere oder geringere Elastizitat und Festigkeit der Stoffe und die davon abhängigen Erscheinungen zu erklaren.

Wunderbarer Weise haben die Thatsachen die Forscher zu der Schlussfolgerung gezwungen, dass die zwischen den Molekulen thatigen Kräfte, entgegen der allgemeinen Massenanziehung, der Elektrizitat und dem Magnetismus, nicht lediglich von der Masse und dem Abstande der Moleküle, sondern auch von der Natur derselben abhängig sind, und dass neben den Kohasionskräften auch davon wesentlich verschiedene Repulsivkräfte wirksam werden.

Dieser Dualismus der Krafte sowohl wie auch in noch viel hoherem Grade jene verschiedenen Arten der Kohasionskraft stehen im krassen Widerspruch mit dem immer weiter um sich greifenden Prinzip von der Einheit der Naturkraft, welche sich wohl in verschiedenen Formen aussern, aber ihrem innern Wesen nach immer nur eine sein kann. Die verschiedenen Molekularkrafte sind gleichsam ein Notbehelf und werden nur aus Mangel eines Besseren geduldet, da sie die in der Natur sich zeigenden Thatsachen blos aussprechen, ohne sie gesetzlich zu erklaren. Die altere Hypothese ist daher durch die uberall in der exakten Naturforschung giltige Vibrationstheorie zu ersetzen; vor allen Dingen muss man aber auf Grund der letzteren, statt wie dies früher geschehen ist, je nach der verschiedenen Kohasion der einzelnen Korperteilchen die drei Aggegratzustande zu unterscheiden, die-

selben und die dafür giltigen Gesetze vielmehr als eine Folge der ausgesandten Wellenmengen nachweisen.

Bei den tropfbar flussigen Substanzen ist bekanntlich die Kohäsion geringer als bei den festen, aber grösser als bei den gasförmigen. Die Grösse dieser Kräfte ist bei den Flüssigkeiten durch genaue Experimente bestimmt worden. Ich behaupte nun, dass dieselben durch die von Molekül zu Molekül strömenden Wellen bedingt und bestimmt werden. Ist dies richtig, so müssen die brechenden Kräfte der einzelnen Substanzen den Kohäsionskräften derselben direkt proportional sein. Da nun die festen Körper im allgemeinen grössere Brechungsexponenten und somit auch grössere brechende Kräfte als die flüssigen Substanzen besitzen, so müssen die Kohäsionskräfte der festen Körper grösser als diejenigen der flussigen sein; ja, es muss sogar die Anziehung, welche die Moleküle des festen Körpers auf diejenigen der Flüssigkeit ausuben, grösser sein, als diejenigen der Flüssigkeitsmoleküle untereinander. In der That bestätigt die Beobachtung diese Folgerung der Theorie; denn wirklich ist beispielsweise die Adhäsion des Wassers an einem Glasstabe grösser, als die Kohäsion der Wasserteilchen untereinander. Taucht man nämlich ein reines Glasstäbchen ins Wasser und zieht es dann heraus, so sieht man, dass eine Wasserschicht an demselben haftet. Hält man dasselbe vertikal, so sammelt sich an seinem unteren Ende ein Tropfen an, der nicht herabfällt, sondern der Wirkung der Schwere entgegen an dem Stäbchen haften bleibt. Diese einzige Thatsache beweist das Vorhandensein der Adhäsion des flüssigen Körpers an dem festen, wie auch das der Kohäsion der einzelnen Teile der Flüssigkeit. Denn die zunächst am Glase anhängende Wasserschicht wird durch die Adhäsion des Wassers am Glase getragen und der übrige Teil des Tropfens durch die Kohäsion der Wassermoleküle. Da also der Tropfen entgegen der Schwere getragen wird, so muss in diesem Falle sowohl die Kohäsion der Flussigkeit als auch die Adhäsion derselben am Glase grösser als die Wirkung der Schwere sein. Der Versuch zeigt aber ferner, dass die Adhäsion des Wassers am Glase grösser ist, als die Kohäsion der Wasserteilchen untereinander, denn beim Herausziehen des Stabes aus dem Wasser wurden die an dem Stabe haftenden Wassermoleküle von ihren Nachbarmolekulen losgerissen, mit welchen sie durch die Kohäsion znsammenhingen. Indessen ist dies nicht immer der Fall. Das bemerkenswerteste Beispiel für die entgegengesetzte Erscheinung bietet das Quecksilber, das an einem eingetauchten Glasstabe beim Herausziehen desselben nicht haften bleibt. Gleichwohl aber adhäriert das Quecksilber stärker am Glase als das Wasser, wie die von Gay Lussac mit Glasplatten angestellten Versuche beweisen.

Die soeben angeführten Thatsachen stimmen mit den Folgerungen der Undulationstheorie überein; die brechende Kraft des Glases (1,75) ist grösser als diejenige des Wassers (0,775), sodass die Adhäsion der Wassermoleküle an dem Glasstabe grösser sein muss, als die Anziehung der Wassermoleküle untereinander. Hingegen ist die brechende Kraft des flüssigen Quecksilbers gleich 3, während diejenige des Glases gleich 1,75 ist; folglich muss die Kohäsion der Quecksilberteilchen der Wirklichkeit entsprechend grösser sein, als die Adhäsion derselben an der Glasplatte.

Aus der Wellentheorie folgt ferner, dass die Metalle, da sie fast ohne Ausnahme eine grössere brechende Kraft als das flüssige Quecksilber besitzen, von demselben benetzt werden, also die Moleküle desselben stärker anziehen, als sie untereinander kohärieren. Hierauf ist auch die bekannte Thatsache zurückzuführen, dass Quecksilber sich mit sämtlichen Metallen legieren lässt. In gleicher Weise erklärt sich das Vermischen bezw. das Nichtvermischen der Flüssigkeiten. Indessen haben diese allgemeinen Angaben nur geringe Beweiskraft; grössere Beachtung verdienen erst quantitativ genaue Zahlenangaben.

Nun lässt sich der gesetzliche Zusammenhang der Kohäsionskraft mit der brechenden Kraft oder dem Leitungsvermögen, da ja letzteres nach den Ausführungen im ersten Abschnitt der brechenden Kraft direkt proportional ist, für flussige Substanzen mittels der zahlreichen Bestimmungen nachweisen, welche Quincke über die Grösse der Kohäsion geschmolzener Elemente und Verbindungen angestellt hat. Bemerkenswert ist, dass Quincke durch seine Studien über die kapillaren Erscheinungen bereits zu der Ansicht gelangte, dass dieselben nicht durch Molekularanziehung, sondern besser durch eine Spannung zu erklären ist, welche in der Oberfläche der Flussigkeit wie in einer gespannten Membran vorhanden sind und an allen Stellen dieser Oberfläche denselben Wert hat, wenn die Flussigkeit von demselben Körper begrenzt ist. Diese Auffassung spricht sehr zu Gunsten der Erklärung der Kohäsion auf Grund der Wellenbewegung; denn sind die von der Flussigkeit ausgehen-

den Wellen die Ursache der Kohäsion, so mussen dieselben ebenso wie die elektrischen Wellen und genau nach denselben Gesetzen in der Oberflächenschicht eine Spannung hervorrufen, welche ebenso wie die elektrische Spannung der brechenden Kraft und damit auch dem Leitungsvermögen direkt proportional ist. Die durch die Wellen bewirkten Oberflächen müssen Niveauflächen, d. h. Flächen gleichen Druckes sein, wenn die Flussigkeit von demselben Körper umgrenzt wird.

Aendert man die Spannung der Molekule untereinander etwa durch Rotation, wie es Plateau bei seinen Versuchen gethan hat, so muss sich die Spannkraft mit der Centrifugalkraft ausgleichen. Die Theorie ergiebt in diesem Falle, dass die Gleichgewichtsfigur ein abgeplattetes Rotationsellipsoid wird. Plateau hat durch seine Experimente bewiesen, dass rotierende Flüssigkeitstropfen unter dem Einfluss jener beiden Kräfte wirklich eine solche Gestalt annehmen. Da ubrigens bereits Thomas Young im Jahre 1804 mit Hilfe der Spannungstheorie die drei Hauptsätze der Kapillaritat gefunden hat, und die Versuche von G. Hagen, Plateau und von Mensbrügge mit dünnen Flüssigkeitsmembranen die Spannung in der Oberfläche der Flussigkeiten zur Anschauung gebracht haben, so wird man dieser Art der Betrachtung, wenn es gelingt, für die ihrem Wesen nach ebenfalls noch transscendente Spannung eine einleuchtende mechanische Erklarung aufzufinden, vor der älteren von Laplace und Poisson gelieferten Erklärung der Kohäsion durch in unmerklicher Entfernung wirkende anziehende Kräfte unbedingt den Vorzug geben müssen, zumal die Bezugnahme auf die Spannung einen bestimmten physikalischen Begriff anstatt der immerhin unbekannten Molekularkräfte oder Molekularfunktionen einführt. Die Ursache der Spannung ist nach der bereits oben aufgestellten Ansicht die von der Flüssigkeit ausströmende Wellenbewegung; die Spannung ist also auf einen rein mechanischen Vorgang zurückgeführt.

Dass nun thatsächlich die Spannung der Flüssigkeitsoberfläche eine Folge der ausstrahlenden Wellenbewegung ist, beweist die Proportionalität zwischen der Oberflachenspannung und der brechenden Kraft oder dem Leitungsvermögen der kohärierenden Flüssigkeiten, wie sie in nachstehender Tabelle zu Tage tritt. Die Kohäsionskräfte sind von Quincke beobachtet worden, während die elektrischen Leitungsfähigkeiten aus Wiedemann's Elektrizitatslehre entnommen sind. In der Kolonne 6 sind die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten bei der in der ersten Kolonne angegebenen Temperatur enthalten. Die vierte Zahlenreihe ist aus der dritten durch Division mit der Zahl 38,66 entstanden.

Noch deutlicher tritt der gesetzliche Zusammenhang zwischen der Kohäsion und den Gesetzen der Wellenbewegung bei den Aenderungen hervor, welche die Kohäsion der Elektrolyte bei steigender Temperatur erleidet. Es zeigt sich, dass auch hier ebenso wie oben bei den Leitern die aller Materie eigentümliche auf- bezw. absummende Arbeitsweise durch die Beobachtung sich nachweisen lasst. Auch hier giebt die bekannte Zinseszinsformel

$$a_t^2 (1 + \alpha_,)^t = a_0^2$$

und

$$\alpha_t (1 + \alpha_{,,})^t = \alpha_0$$

wenn a^2 die spezifische Kohäsion und α die Oberflächenspannung bedeutet, die Beobachtungen mit grosser Genauigkeit wieder, wie nachstehende Tabelle beweist.

Namen der Flüssigkeiten	Temperatur (°C.)	Spezifisches Gewicht (s)	Spezifische Kohäsionskraft $a^2 = H/s$	Oberflächenspannung $\frac{H}{38{,}66} = \frac{a^2 s}{38{,}66}$	Leitungsvermögen beobachtet	Leitungsvermögen berechnet
Pt	2000	18,915	17,86	8,82	—	6,84
Pd	1950	10,8	25,26	7,08	—	9,9
Fe	1400	7,8	27,14	5,64	—	6,84
An	1200	17,099	11,71	5,22	—	4,76
Zn	360	6,9	25,42	4,56	4,31	3,7
Cd	320	8,394	16,84	3,66	4,64	3,4
Su	230	7,144	16,75	3,12	3,31	3,4
Hg	— 40	13,596	8,646	3,06	3,1	3,1
Pb	330	10,952	8,339	2,382	1,7	2,4
Ag	1000	10,00	8,55	2,22	—	3,8
Bi	265	9,71	8,02	2,03	1,21	2,3
Sb	432	6,57	7,635	1,302 —	1,39	—

I. Capillardepression von Quecksilber, Wasser, Natronlauge in Glasröhren.
(Mendelejeff, Gutkowski und Kohlrausch.)

Stoffe	Durchmesser der Röhre mm	Höhe des Meniscus in mm															
		0,4		0,6		0,8		1,0		1,2		1,4		1,6		1,8	
		beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
Quecksilber	4	0,83	0,83	1,22	1,22	1,54	1,54	1,98	1,98	2,37							
	5	0,47	0,48	0,65	0,73	0,86	1,004	1,19	1,29	1,45		1,80					
	6	0,27	0,275	0,41	0,44	0,56	0,65	0,78	0,84	0,98		1,21		1,43			
	7	0,18	0,16	0,28	0,27	0,40	0,43	0,53	0,55	0,67		0,82		0,97		1,13	
	8			0,20	0,16	0,29	0,28	0,38	0,36	0,46		0,56		0,65		0,77	
	9			0,15	0,10	0,21	0,18	0,28	0,23	0,33		0,40		0,46		0,52	
	10					0,15	0,12	0,20	0,15	0,25		0,29		0,33		0,37	
	11					0,10	0,08	0,14	0,10	0,18		0,21		0,24		0,27	
	12					0,07	0,05	0,10	0,06	0,13		0,15		0,18		0,19	
	13					0,04	0,03	0,07	0,04	0,10		0,12		0,13		0,14	

Durchmesser der Röhre mm	Wasser		Natronlauge mit 7% NaOH		Quecksilber	
	beob. (Bunsen)	ber. (Mewes)	beob. (Bunsen)	ber. (Mewes)	beob. (Bunsen)	ber. (Mewes)
14	1,10	1,10	0,70	0,70	0,57	0,57
15	1,03	1,04	0,63	0,64	0,53	0,51
16	0,97	0,99	0,57	0,58	0,48	0,46
17	0,91	0,93	0,51	0,53	0,44	0,41
18	0,87	0,88	0,47	0,48	0,38	0,37
19	0,84	0,83	0,44	0,44	0,32	0,33
20	0,82	0,79	0,42	0,40	0,26	0,29
21	0,80	0,75	0,40	0,37	0,20	0,26

Kapillaritätskonstanten des Wassers, Alkohols und Aethers.

($\alpha = \frac{a^2 s}{2}$, a^2 spezifische Kohäsion, α Oberflächenspannung.)

Stoffe	Temperatur	qmm a^2 beob. (nach Landolt-Börnstein)	ber. (Mewes)	mg α beob. (nach Landolt-Börnstein)	ber. (Mewes)
Wasser	0°	15,4080	15,408	7,923	7,923
	10°	15,1250	15,112	7,750	7,725
	20°	14,8420	14,822	7,574	7,532
	30°	14,5590	14,536	7,395	7,343
	40°	14,2760	14,257	7,212	7,160
	50°	13,9930	13,983	7,026	6,981
	60°	13,7100	13,714	6,836	6,806
	70°	13,4270	13,450	6,643	6,636
	80°	13,1440	13,190	6,446	6,470
	90°	12,8610	12,938	6,245	6,308
	100°	12,5780	12,689	6,042	6,150

Stoffe	Temperatur	qmm a^2 beob. (nach Landolt-Börnstein)	ber. (Mewes)	mg α beob. (nach Landolt-Börnstein)	ber. (Mewes)
Aether	0°	5,4335	5,4335	1,971	1,971
	5°	5,3040	5,299	1,913	1,910
	10°	5,1745	5,167	1,854	1,851
	15°	5,0450	5,039	1,796	1,793
	20°	4,9155	4,915	1,737	1,737
	25°	4,7860	4,793	1,679	1,683
	30°	4,6565	4,674	1,620	1,631
	35°	4,5260	4,558	1,562	1,581
Alkohol	0°	6,062	6,062	2,585	2,585
	10°	5,920	5,913	2,488	2,486
	20°	5,776	5,768	2,409	2,392
	30°	5,633	5,626	2,321	2,300
	40°	5,490	5,488	2,233	2,212
	50°	5,347	5,353	2,145	2,128
	60°	5,204	5,222	2,057	2,047
	70°	5,061	5,094	1,969	1,969
	75°	4,99	5,031	1,925	1,931
	78°	4,948	4,993	1,898	1,908

Genau so, wie die Kohäsion bei den Kapillaritätserscheinungen mit der Temperatur in geometrischer Reihe, d. h. also stetig abmindernd, abnimmt, müssen auch alle Wirkungen, welche auf der Kohäsion der Körpermoleküle beruhen, nämlich die Dehnungs- und Torsionsmodule der festen Körper, die Zähigkeit der Flüssigkeiten und Gase etc., nach dem oben aufgestellten Exponentialgesetz abnehmen. Da die Umrechnung aller Beobachtungen, welche hierüber in den Tabellen von Landolt und Börnstein auf S. 277, 284 bis 302 zusammengestellt sind, zu viel Mühe verursachen und hier zu viel Platz beanspruchen würde, so beschränke ich mich auf die Umrechnung der Dehnungs- und Torsionsmodule für Eisen und Stahl nach den Formeln

$$E_t = E_o (1 - \alpha)^t$$

bezw.

$$T_t = T_o (1 - \alpha)^t$$

und auf den Hinweis, dass die Abhängigkeit der spezifischen Zähigkeit verdünnter wässeriger Lösungen von der Konzentration nach Arrhenius durch die Formel

$$Z = A^x$$

oder, da $A = (1 + \alpha)$ ist,

$$Z = (1 + \alpha)^x$$

wiedergegeben wird, wie die Beobachtungen in den Landolt'schen Tabellen auf S. 297 bestätigen. Die auf der S. 298 dieser Tabellen angeführten Werte für die Zähigkeit des Wassers beweisen, dass diese zwischen den Temperaturen von 0 bis 89° ebenfalls durch die Formel $Z_t = Z_o (1 - \alpha)^t$ dargestellt wird.

Dehnungs- und Torsionsmodule für Eisen und Stahl.

Temperatur	Eisen: E (Pisani) beob.	Eisen: E (Mewes) ber. $\alpha = 0,0002$	Eisen: T (Pisani) beob.	Eisen: T (Mewes) ber. $\alpha = 0,0002$	Stahl: E (Pisani) beob.	Stahl: E (Mewes) ber. $\alpha = 0,00045$	Stahl: T (Pisani) beob.	Stahl: T (Mewes) ber. $\alpha = 0,00025$
0°	21483	21483	8108	8108	18518	18518	8290	8290
10°	21463	21440	8091	8092	18500	18490	8272	8269
50°	21364	21269	8023	8027	18416	18380	8196	8187
100°	21212	21058	7934	7947	18232	18242	8094	8085
150°	20895	20848	7855	7868	18052	18106	7947	7985
200°	20458	20640	7784	7790	17820	17970	7846	7886
250°	19871	20435	7732	7712	17593	17836	7713	7788
300°	19175	20231	7706	7636	17372	17704	7585	7690

Dass auch die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte mit der Temperatur nach der obigen Exponentialformel zunimmt, ergiebt sich aus den Beobachtungen von Kohlrausch, Grotrian, Vicentini u. a. über die Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit von der Temperatur bei wässerigen Säurelösungen; denn nach diesen Versuchen ist, wenn k_0 die Leitungsfähigkeit bei 0° ist, dieselbe bei t°

$$k_t = k_0 (1 + at + bt^2)$$

und somit auch, da a und b sehr kleine Zahlenwerte sind, nach einfacher mathematischer Annäherung

$$k_t = k_0 (1 + \alpha)^t,$$

wie ja von mir bereits mehrfach gezeigt worden ist (siehe »Kalender für Elektrochemiker«. Von Dr. A. Neuburger. 1897. S. 453 ff.).

Die gefundenen Zahlenwerte für die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass auch chemische Vorgänge dem aufsummenden bezw. abmindernden Wirkungsgesetze der Naturkräfte gehorchen. In der That hat der Chemiker C. F. Wenzel bereits im Jahre 1777 dieses Gesetz für gewisse chemische Vorgänge aus der Analogie mit mechanischen Vorgängen hergeleitet. Derselbe ging von der Voraussetzung aus, dass die Menge der in der Zeiteinheit umgesetzten Stoffmenge oder die chemische Geschwindigkeit irgend einer Reaktion, wenn dieselbe auch von sehr vielen einzelnen Umständen beeinflusst wird, vornehmlich der wirksamen Säure bezw. dem Gehalte derselben proportional ist. Wenzel, welcher auf Grund dieser Anschauung die chemische Verwandtschaft der Säuren zu den Metallen messen wollte, führte (s. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, S. 289/290, 1889) seine Versuche so aus, dass er die Oberflächen der Metallstücke, welche die Wirkung der Säuren erfahren sollten, gleich machte, wie er sich sagte, ferner die in einer gegebenen Zeit aufgelöste Metallmenge der Oberfläche proportional sein müsse.

Diese beiden Grundannahmen Wenzel's sind aber identisch mit denjenigen, aus welchen Dulong die Strahlungsformel für die Wärme

$$Q = Q_0 e^{-\alpha t} = Q_0 (1 - \alpha)^t$$

abgeleitet hat. Bei gleicher Oberfläche erhält man den einfachen Satz der Mechanik, dass die Wirkung der wirksamen Masse proportional ist. Dieser Satz ist nun in der That, wie Berthollet in seinem berühmten Werke »Chemische Statik« gezeigt hat, der Grundsatz der chemischen Mechanik, von dem aus sich mit Hilfe der Vibrationstheorie eine sichere Brücke von den chemisehen zu den physikalischen und mechanischen Vorgängen und Erscheinungen wird schlagen lassen.

Am sichersten lässt sich die Richtigkeit dieses aus dem auf- bezw. absummenden Wirken aller Naturkräfte ohne weiteres folgenden Satzes bei homogenen Flüssigkeiten oder Gasen nachweisen, da bei diesen der Einfluss der Oberfläche gar nicht in Frage kommt; in der That sind auch die ersten genauen Messungen an Flüssigkeiten von Wilhelmy (1850) angestellt worden. Nach dem Wenzel'schen Grundsatz muss, wenn bei dem Vorgange in einer homogenen Flüssigkeit nur ein einziger Stoff angegriffen wird, die Geschwindigkeit beständig abnehmen und zwar genau nach dem bei der Amortisation eines Kapitals erfolgenden Verfahren. Demnach muss, wenn die umgewandelte Menge in der Zeiteinheit und für die Gewichtseinheit der vorhandenen Menge gleich α ist, die vorhandene Menge nach n Zeiteinheiten

$$Q_n = Q_0 (1 - \alpha)^n,$$

die umgewandelte Menge dagegen

$$Q'_n = Q_0 (1 - [1 - a]^n) \text{ sein.}$$

Für $(1 - \alpha)^n$ kann man jedoch, wenn α einen sehr kleinen Zahlenwert hat, setzen

$$(1 - \alpha)^n = e^{-\alpha n};$$

folglich erhält man

$$Q_n = Q_0 e^{-\alpha n}.$$

Da die letzte Gleichung somit mit der Gleichung

$$Q_n = Q_0 (1 - \alpha)^n$$

zusammenfällt, so muss, wenn die eine dieser Gleichungen durch Versuche als richtig nachgewiesen wird, auch die andere als experimentell nachgewiesen zugestanden werden. Die theoretischen Chemiker haben bei der Prüfung der Wenzel'schen Formel die Gleichung

$$Q_n = Q_0 e^{-\alpha n}$$

benutzt und durch Logarithmieren der Gleichung entwickelt

$$\alpha = \frac{1}{n} \log n \frac{Q_0}{Q_n}$$

oder, wenn man die umgewandelte Menge Q_0' mit x bezeichnet

$$\alpha = \frac{1}{n} \log n \frac{Q_0}{Q_0 - x},$$

also für $Q_0 = 1$

$$\alpha = \frac{1}{n} \log n \frac{1}{1 - x}.$$

Ueber die Prüfung dieser Formel durch Wilhelmy berichtet Ostwald a. a. O. S. 292 folgendes: »Der Fall, an welchem Wilhelmy zuerst die Richtigkeit dieser Formel zeigte, war die Inversion des Rohrzuckers. Dieser Stoff zerfällt, wie bekannt, unter dem Einfluss freier Säuren in Dextrose und Lävulose, indem er die Elemente des Wassers aufnimmt, der Formel



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

gemäss. Dabei erleidet die freie Säure keine Aenderung ihrer Menge, und das Wasser ist bei derartigen Versuchen stets in so grosser Menge da, dass die Aenderung seiner Menge vollkommen unmerklich ist. Die Vorbedingung bei der Ableitung der Gleichung ist somit erfüllt. Um die zu jeder Zeit noch vorhandene Menge des nicht umgewandelten Rohrzuckers zu bestimmen, benutzte er die Methode mittelst der Drehung der Polarisationsebene, welche eine Analyse ohne jeden chemischen Eingriff gestattet. Aus seinen Messungen ergab sich z. B. folgende Reihe:

n Minuten	Winkel	$\log \frac{1}{1-x}$	$\frac{1}{D} \log \frac{1}{1-x}$
15	46,75°	0,0204	0,00136
30	43,75°	0,0399	0,00133
45	41,00°	0,0605	0,00134
60	38,25°	0,0799	0,00133
75	35,75°	0,1003	0,00134
90	33,25°	0,1217	0,00135
105	28,25°	0,1441	0,00137
120	26,00°	0,1655	0,00137
∞	− 18,70°		

Die Beobachtungen sind in folgender Weise berechnet. Die ursprüngliche Zuckerlösung hatte die Drehung 46,75°; nachdem sie vollständig in Dextrose und Lävulose übergegangen war, betrug die Drehung − 18,70°. Da die Drehung der Zuckermenge proportional ist, so ist der ganze zurückgelegte Winkel von 46,75 + 18,70 = 65,45° das Mass der vorhandenen Zuckermenge. Der nach 15 Minuten beobachtete Drehungswinkel von 43,75° zeigt eine Abnahme der Drehung um 46,75 − 43,75 = 3,00 an; der Bruchteil x, welcher umgewandelt worden ist, hat somit den Wert $\frac{3,00}{65,45}$, während $1 - x = \frac{62,45}{65,45}$ ist. Nimmt man von beiden Zahlen die Logarithmen und berechnet $\log \frac{1}{1-x}$, so folgt 0,0204, und diese Zahl durch D = 15, die Zahl der vergangenen Minuten dividiert, giebt endlich 0,00136.

Die in der letzten Spalte verzeichnete Grösse $\frac{1}{D} \log \frac{1}{1-x}$ ist nach der Gleichung gleich 0,4343 a und muss somit konstant sein. Wie man an der Tabelle sieht, trifft dies zu, denn die vorhandenen Abweichungen rühren nur von Versuchsfehlern her.«

Hätte man die ursprüngliche und streng richtige Gleichung

$$Q_n = Q_0 - x = Q_0 (1 - x)^n$$

bei der Prüfung der Beobachtungen benutzt, so hätte sich durch Logarithmieren ohne weiteres ergeben

$$\log n \frac{Q_0 - x}{Q_0} = n \log n (1 - \alpha)$$

oder, wenn Q_0 gleich 1 angenommen wird,

$$\log (1 - \alpha) = \frac{1}{n} \log \frac{1 - x}{1} = \frac{1}{n} \log (1 - x),$$

also durch Einsetzen der Beobachtungswerte

$$\log (1 - \alpha) = \frac{1}{15} (0{,}9796 - 1) = \frac{14{,}9796 - 15}{15}$$

$$= 0{,}99864 - 1$$

$$1 - \alpha = 0{,}99688, \text{ also } \alpha = 0{,}00312.$$

Hieraus erhält man rückwärts den richtigen Wert der obigen Konstanten durch Multiplikation mit 0,4343, nämlich

$$0{,}00312 \cdot 0{,}4343 = 0{,}001354.$$

Der Wilhelmy'sche Gedankengang hätte ruhige und klardenkende Chemiker auf die Wirkung der aufgenommenen bezw. ausgestrahlten Aetherschwingungen als Ursache der beobachteten Vorgänge mit Rücksicht auf die Drehung der Polarisationsebene und damit auf eine Chemie der Absorptionsäquivalente führen müssen. Indessen findet man hiervon, wenn man von dem Newton'schen richtigen, aber später wieder aufgegebenen Versuch absieht, nichts in der gesamten chemischen Litteratur, da nach meiner Schrift »Licht-, Elektrizitäts- und X-Strahlen« (zweite Ausgabe, Verlag von M. Krayn-Berlin) die Refraktionsaquivalente von Landolt und Gladstone sich auf die Absorptionswirkung nicht zurückführen lassen, selbst nicht in den neuesten Werken von Ostwald, Nernst u. a. tonangebenden modernen Chemikern; vielmehr sind deren theoretische Untersuchungen, soweit sie auf dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aufgebaut sind, ebenso wie dieser selbst gerade mit Rücksicht auf das allgemein gültige Aufsummungs- bezw. Abminderungswirken aller Naturkräfte als falsch und nicht haltbar zu bezeichnen.

ENTGEGNUNG GEGEN DR. A. FISCHER.

Von *Dr. W. Pfanhauser jr.*

Ich habe in dieser Zeitschrift (No. 2, 1902) mitgeteilt, dass ich von der Stichhaltigkeit der Arbeiten Fischers über die Modifikation meiner Badformel für das Messingbad nicht überzeugt bin. Wenn Herr Dr. Fischer mir aber vorwirft, in meiner Entgegnung den sachlichen Teil der Erwiderung zu dürftig gehalten zu haben, so gestatte ich mir blos, auf meine Entgegnung zu verweisen, in welcher ich Herrn Dr. Fischer zur Abgabe einer sachlichen Erklärung aufforderte, auf die er aber nicht reagierte, sondern in vollkommen unsachgemässer Weise erwiderte.

Ich sehe mich daher veranlasst, zur Aufklärung derjenigen Leser, welche sich für diese Sache interessieren, an Stelle des Herrn Dr. Fischer das nachzutragen, was eigentlich ich von ihm erwartete. Dass Herr Dr. Fischer bei meinem Besuch im Laboratorium der Firma Gasterstädt meine Aeusserung über den unvollständigen Verlauf des Neutralisationsvorganges beim Zusammengiessen der Losungen von Mononatriumsulfit mit kohlensaurem Natron nicht richtig oder nicht ganz erfasst hat, beweist sein schlecht angebrachter Hinweis, dass die Berechnung nach dem »kleinen stochiometrischen Einmaleins« mich von der Richtigkeit der vollständigen Umsetzung der beiden Salze $NaHSO_3$ und Na_2CO_3 und damit von der Richtigkeit der von ihm angegebenen Zahlen überzeugen müsse. Herr Dr. Fischer ist eben noch immer der irrigen Ansicht, dass 14 g Na_2CO_3 und 20 g $NaHSO_3$ in der Weise auf einander reagieren, dass sich 24 g Na_2SO_3 bilden müssen und ein Ueberschuss von ca. 4 g Na_2CO_3 verbleibt.

Ich habe bei meinem damaligen Besuch Herrn Dr. Fischer, der offenbar von mir noch weitere Mitteilungen ausser derjenigen über den unvollständigen Verlauf dieser Reaktion erhoffte, geäussert, dass der Prozess nicht quantitativ in der einen Richtung verlaufe, dass vielmehr andere Umsetzungen eintreten, auf die sich das andere Verhalten des mit $NaHSO_3$ bereiteten Messingbades zurückführen lässt.

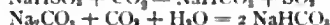
Heute, nachdem Herr Dr. Fischer die verlangte Erklärung nicht abgegeben hat, bringe ich folgendes zur Kenntnis: Versetzt man die Lösung von saurem schwefligsauren Natron mit Soda und beobachtet man die Temperatur von 50 Grad Cels. bei der Reaktion, so treten folgende Umsetzungen ein:



$$Na_2CO_3 + NaHSO_3 \rightleftarrows 2\,Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O$$



$$NaHSO_3 + CO_2 = NaHCO_3 + SO_2$$



$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3$$

Es tritt demnach überhaupt nur in ganz geringem Masse Kohlensäure-Entwicklung auf, wie sich jeder, der diese Reaktion unter den angegebenen Bedingungen ausführt, überzeugen kann. Dass also 4 Gramm Na_2CO_3 übrig bleiben müssen, entspricht nicht der Thatsache, sondern es bildet sich vorzugsweise $NaHCO_3$ neben freier SO_2, die in Berührung mit der cyankalischen Lösung Blausäure in Freiheit setzt. Was die Wirkung der schwefligen Säure in Gemeinschaft mit etwa in der Losung verbleibender Blausäure in Bezug auf die Kathodenpotentialdifferenz Cu — Zn bedeutet, habe ich in der Z. f. E. (No. 65, 1901) bereits geäussert und sei hier darauf verwiesen.

Wenn Herr Dr. Fischer in Abrede stellt, dass bei Anwendung von für Galvanotechnik nicht geeigneten Präparaten (auch wenn sie von als solid allgemein bekannten Firmen stammen) vollständig veränderte Erscheinungen im Messingbade eintreten müssen, so möge er sich von folgender Thatsache überzeugen lassen.

Es krystallisieren bei der Herstellung von Cyankupferkalium mitunter zwei verschiedene Salze aus, von denen nur das eine mit höherem Cyankaliumgehalt in den Messingbädern Anwendung finden kann. Es sind dies die beiden Salze:

$Cu(CN)_2$, 2 KCN . . . . [krystallisiert in langen Nadeln] und
$Cu(CN)_2$, 6 KCN . . . . [„ rhomboedrisch.]

Kommt in wässeriger Losung das Salz $Cu(CN)_2$, 2 KCN mit dem Salze $K_4Zn(CN)_6$ zusammen, so bildet sich das höher cyankaliumhaltige Kupfersalz, indem es dem Zinksalz Cyankalium entzieht, wodurch sich ein Brei von Cyanzink in der Lösung bildet. Wenn nun aber Herr Dr. Fischer ausserdem (und ich nehme dies auf Grund der von ihm mitgeteilten Versuchsresultate an) angieht, dass er das Gemisch der beiden Kupfersalze verwendete, auch noch $NaHSO_3$, ohne vorherige Umsetzung mit Soda, direkt in das fertige Bad in nicht unbedeutender Menge bringt, dann wird man begreifen, dass das Bad nicht mehr regelrecht arbeiten wird können. Es kommt also lediglich darauf an, dass das Bad sachgemäss behandelt und zusammengestellt werde.

Dass daher der von mir bereits lange erkannte Unterschied in der Anwendung von Mononatriumsulfit gegen das Dinatriumsulfit besteht und dass man richtig auch bei der Verwendung des Mononatriumsulfits bleiben soll, habe ich wohl nun zur Genüge dargethan.

Ich werde auf weitere Entgegnungen des Herrn Dr. Fischer nicht antworten und verzichte auf eine unsachliche Diskussion, die ich als nicht angebracht erachte. Ich überlasse es den sich für die Sache interessierenden Lesern, die Bäder im Dauerbetrieb zu prüfen und sich ein Urteil zu bilden.

Elektrochem. Lab. d. Fa. Wilh. Pfanhauser, Wien.

REFERATE.

Eine neue Primär-Batterie. (The Electro-Chemist & Metallurgist. VIII. 1902.)

Die »Société d'Etude des Piles Electriques« hat vor kurzem auf eine Primär-Batterie ein

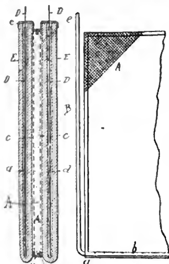


Fig. 30. Fig. 31.

Patent erhalten, in welcher vorzugsweise erhitzte komprimierte Luft als depolarisierendes Agens verwendet wird. Fig. 30 zeigt einen Schnitt durch eine einzelne Zelle, Fig. 31 die Ansicht des einen Satzes der Elektroden und Fig. 12 eine allgemeine Anordnung einer Batterieanlage. Die Konstruktion der Zelle ist etwas kompliziert; die negativen Platten bestehen aus Zink, die mit Pergamentpapier D umwickelt sind, auf dem sich eine Asbestschicht E befindet, deren oberste Enden durch einen Celluloidfalz e zusammen-

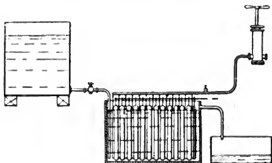


Fig. 32.

gehalten werden. Der positive Pol besteht aus zwei Beuteln aus Kupferdrahtnetz, von denen der innere A aus engmaschigem, der äussere C aus weitmaschigem Drahtnetz besteht. Beide Netze werden durch einen Metallrahmen c gespannt. Ein Rohr B führt die komprimierte Luft nach der Unterseite der innerhalb des Beutels A befindlichen Elektrode. —hl.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Formationsverfahren für positive Polelektroden elektrischer Sammler ohne Pastung. — Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktien-Gesellschaft in Dresden.-A. — D. R. P. No. 124787.

Die Bleiplatten werden in bekannter Weise als Anoden in verdünnter Schwefelsäure der Wirkung des elektrischen Stromes bis zur Bildung einer Bleisuperoxydschicht unterworfen, darauf ausgewaschen und sodann in ein Wasserbad getaucht, das mit etwa $^1/_{10}$ Volumenprozent Salpetersäure angesäuert ist. Hierin werden sie so lange belassen, bis die bisherige braune Färbung der Platte einer grauen gewichen ist. Darauf werden sie in fliessendem Wasser sorgfältig gewaschen und von neuem als Anoden der Wirkung des elektrischen Stromes in verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt, bis sie wiederum eine braune Färbung angenommen haben. Die Formierung in verdünnter Schwefelsäure und das Eintauchen in ein mit Salpetersäure angesäuertes Wasserbad wechseln ab, bis die Bleiplatte die gewünschte Kapazität besitzt.

Elektrodenfassung für die Stromzu- und ableitung bei elektrischen Oefen. — Rámon Chavarria Contardo in Sevres. — D. R. P. No. 124788.

Die Kohlenelektrode *c* ist von einem aus einzelnen Segmentstücken *e* bestehenden Metallzylinder umgeben. Die Segmentstücke *e* werden durch Ringe *b* mit Druckschrauben *v* gegen die Elektrode gedrückt. Die Oeffnung

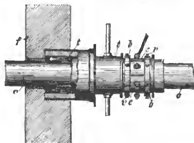


Fig. 33.

in der Ofenwand *f* ist durch eine mit Wasserkühlung versehene Muffe *t*, welche das Elektrodenende umgiebt, abgedichtet.

Verfahren und Apparat zur Bildung von elektrischen Metallniederschlägen. — Sherard Osborn Cowper-Coles in Westminster, Engl. — D. R. P. No. 124908.

Die zum Aufnehmen des Niederschlages dienende Kathode wird während der Niederschlagbildung mit so grosser Geschwindigkeit in Drehung versetzt, dass infolge der zwischen dem niedergeschlagenen Metall und dem Elektrolyten entstehenden Reibung ein besonderes Glätten oder Polieren des Niederschlages überflüssig gemacht wird.

Verfahren zur Verbesserung der Stromerzeugung bei Erdelementen. — Emil Jahr in Berlin. — D. R. P. No. 124979.

Die positive Polelektrode bei Erdelementen, deren Elektroden getrennt von einander im Erdreich liegen, wird mit einem flüssigen oder breiigen Depolarisator umgeben und, mit diesem durch eine poröse Hülle zu einem Ganzen vereinigt, in das Erdreich versenkt.

Verfahren zur Reinigung von Wässern beliebiger Art durch unlösliche Manganate. — Jules Henri Lavollay und Gustave Eugène Bourgoin in Paris. — D. R. P. No. 124986.

Das Verfahren besteht in der Behandlung der unreinen Wässer mit unlöslichen Manganaten, insbesondere mit den Manganaten der Erdalkalimetalle, unter Mitwirkung des elektrischen Stromes. Diese Behandlung ruft eine sehr energische oxydierende Wirkung hervor, welche die Zerstörung der Krankheitserreger, Mikroben u. s. w., sowie der organischen Stoffe zur Folge hat.

Ausserdem hat das Verfahren noch den Vorteil, dass die Manganate, im besonderen Calciummanganat, welche dem Wasser in fein gepulvertem Zustande beigemengt werden, nur während der Zuleitung des Stromes oxydierend wirken, im übrigen aber ungelöst bleiben und deshalb leicht wieder aus dem Wasser entfernt werden können. Das so mit Sauerstoff gesättigte Wasser hält sich lange Zeit hindurch in reinem Zustande.

ALLGEMEINES.

Eine Gleichstrommaschine für 25000 Volt. Die schweizerische Firma Thury hat eine Gleichstrommaschine mit einer Spannung von 25000 Volt gebaut zur Messung der Isolation der Leitung zwischen Saint Maurice und Lausanne. Die Maschine ist zweipolig, äusserlich einem Wechselstrom-Generator ähnlich. Das Magnetfeld rotiert im Inneren eines ruhenden lamellierten Ringes, welcher die Ankerwickelung trägt. Dieselbe ist in 48 Nuten verlegt, jede Nut enthält 500 Windungen aus einem mit Seide isolierten 0,5 mm Draht. Der Widerstand des Ankers während des Ganges der Maschine beträgt 700 Ohm. Der Anker hat eine Bohrung von 580 mm; seine normale Belastung ist 1 Ampère. Der Kollektor besteht aus 96 durch Luft isolierte Lamellen und ist selbstverständlich ruhend, woggegen zwei Metallbürsten im Inneren desselben zum Zwecke der Stromentnahme rotieren. Damit bei der Höhe der Spannung zwischen den Lamellen (im Mittel 500 Volt) durch die Bildung von Funken kein Lichtbogen zwischen denselben stehen bleibt, wird in der Weise Vorsorge getroffen, dass auf die Bürsten aus zwei Düsen ein kräftiger Luftstrahl aus einem Gebläse geführt wird. Das Ausblasen der Funken wird bei 1 Ampère Belastung besonders dringend. Die Maschine erhält den Erregerstrom von einer mit ihr gekuppelten Dynamo, welche bei 600 Touren imstande ist, 14 Ampère bei 80 Volt zu geben. Es genügen indessen für die Erregung zur Erzeugung von 25000 Volt Spannung nur 8 Ampère.

Um Glas und Porzellan auf elektrischem Wege zu ätzen, verwendet man den elektrischen Strom mit einer Spannung von 100—110 Volt. Das zu ätzende Glas oder Porzellan wird in eine die Elektrizität leitende Flüssigkeit (Salpeterlösung) eingetaucht, in welcher sich auch eine Metallplatte von grosser Oberfläche befindet. Wird nun diese zur Anode gemacht, also mit dem positiven Pol einer Batterie oder Dynamomaschine leitend verbunden, während man als Kathode einen zugespitzten, mit Ausnahme der äussersten Spitze mit einer isolierenden Schutzhülle versehenen Platinstab verwendet, so kann man durch Bewegung desselben in der Nähe des zu ätzenden Gegenstandes auf diesem beliebige Aetzfiguren erzeugen. Diese erscheinen bei rascher Bewegung des Platinstiftes mattgeätzt, bei langsamer Führung hingegen als vertiefte Furchen. Ebene Platten werden in flache Schalen gelegt, gewölbte in tiefe Gefässe, mit der zu ätzenden Fläche nach oben. Dieses Verfahren verdient heute, wo selbst die kleinsten Betriebe mit Elektrizität versehen werden können, entschieden die Beachtung der beteiligten Kreise.

Ist der **Beruf des Rechtsanwalts mit dem des Patentanwalts vereinbar?** Diese Frage ist in juristischen Kreisen neuerdings lebhaft erörtert worden. Der Vorstand der Berliner Anwaltskammer hat die Frage verneint und erklärt, dass ein Rechtsanwalt, der sich in die Liste der Patentanwälte eintragen lasse, disziplinarisch zur Verantwortung zu ziehen sei. Dieser Standpunkt ist besonders von dem bisherigen Vorsitzenden der Kammer, Geheimen Justizrath Lesse, in der »Dtsch. Juristenztg.« vertreten worden. Den entgegengesetzten Standpunkt sucht Rechtsanwalt Dr. Richard Alexander-Katz in einer bei Otto Liebmann erschienenen Schrift »Rechtsanwaltschaft und Patentanwaltschaft« zu begründen. Wie wir hören, hat indessen das Patentamt die beantragte Eintragung des Verfassers in die Liste der Patentanwälte aus denselben Gründen, die der Vorstand der Anwaltskammer geltend macht, abgelehnt und die Unvereinbarkeit beider Berufe mit einander ausgesprochen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Blücher, H., Chemiker. **Auskunftsbuch für die chemische Industrie.** I. Jahrgang. 1902. Wittenberg. R. Herrosé's Verlag (R. Herrosé). Preis geh. M. 4,—.

Seinem Zwecke entsprechend berücksichtigt das Buch, nach grossen Schlagwortgruppen geordnet, alle für die chemische Industrie sowie für den praktischen Gebrauch im chemischen Laboratorium wichtigeren Stoffe und Produkte, weiter die Materialien zu ihrer Erzeugung, dann die Fabrikationsmaschinen und -Apparate, Untersuchungsinstrumente, Geräthschaften u. s. w.

Bei den einzelnen Artikeln sind, soweit thunlich,

die Formeln, Atom- bezw. Molekulargewichte, die wichtigen und üblichen Darstellungsmethoden mit den Reaktionsgleichungen, spez. Gewichte, Schmelz- und Siedepunkte, Lösungskoëffizienten, thermo- und elektrochemische Daten, tabellarische Uebersichten u. s. w. verzeichnet — alles nach Möglichkeit dem derzeitigen Stande der Technik angepasst.

Zwar kann das Buch seinem Umfange und seiner ganzen Tendenz nach nicht dem Spezialtechniker Winke für die Fabrikation seiner Artikel geben wollen, aber es stellt sich die Aufgabe, das grosse Gebiet der chemischen Technik soweit zusammenzufassen, dass es dem Nachschlagenden ermöglicht, sich über alle ihm selbst ferner stehenden Spezialgebiete zu informieren und das zu rekapitulieren, was dem Chemiker sonst bei der Mannigfaltigkeit der Einzelzweige seiner Wissenschaft garnicht gegenwärtig bleiben kann; letzteres gilt besonders auch von Neuerungen, die berücksichtigt wurden, soweit sie sich praktisch bewährt haben und soweit zuverlässige Angaben darüber zu erhalten waren.

Friedrich Stroebe. Wie gewinnt man gutes Trinkwasser? Ein Beitrag zur Wasserversorgungsfrage unter Hinweis auf den Einfluss der Schwemmkanalisation auf die Beschaffenheit der Flüsse. Mit 29 Abbildungen im Text und 8 Vollbildern. Karlsruhe, Müller'sche Hofbuchhandlung 1901. Preis broschiert M. 2,80.

Die vorliegende Monographie behandelt zunächst in einer äusserst interessanten historischen Einleitung die Verhältnisse der Wasser-Versorgung bei den Völkern des Altertums und unterzieht dann die Methoden der Gewinnung und Reinigung des Wassers, sowie die seiner Stauung einer eingehenden Besprechung. Hieran schliessen sich Beschreibungen von Wasserwerken, Erörterungen über die Entwicklung der öffentlichen Wasserversorgung und die Art derselben bei einzelnen Gemeinden. Autotypien von ganz hervorragender Vollkommenheit und zahlreiche sonstige Abbildungen zieren das prachtvoll ausgestattete, verdienstvolle Werk, dessen Reinertrag für wohlthätige Zwecke bestimmt ist.

Kalender für Elektrotechniker. Herausgegeben von F. Uppenborn, Stadtbaurat in München. 19. Jahrgang 1902. In zwei Teilen, von denen einer in Leder gebunden. Druck und Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin. Preis für beide Teile zusammen M. 5,—.

Wir haben bereits früher des öfteren Gelegenheit gehabt, empfehlend auf die vielen Vorzüge dieses Kalenders hinzuweisen und wollen nicht verfehlen, unsere Leser von dem Erscheinen der neuen Auflage in Kenntnis zu setzen.

Wagemann, Adolf, Ingenieur. **Künstliches Gold!** Entdeckung eines auf Grund neuerer wissenschaftlicher Anschauungen beruhenden Verfahrens zur Umwandlung der Stoffe. Für jedermann verständlich dargestellt. Stuttgart, Schwabacher'sche Verlagsbuchhandlung. Preis M. 1,50.

Edition „Scientia". Exposé et Développement des questions scientifiques à l'ordre du jour. Paris, C. Naud, Editeur. Preis pro Band 2 Frcs. Neu erschienen:

Lemoine, E., Géométrographie.
Raoult, F. M., Cryoscopie.
Barbarin, P., La Géométrie non euclidienne.
Neculcea, E., Le Phénomène de Kerr.
Andoyer, Théorie de la Lune.
J. Macé de Lépinay, Franges d'interférence.

GESCHÄFTLICHES.

Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen. Aus dem Geschäftsbericht des Vorstandes für das Jahr 1901 entnehmen wir folgende Mitteilungen. Der Beginn des verflossenen Geschäftsjahres stand unter dem Zeichen der allgemeinen Ungunst der Verhältnisse. Hierzu kam noch, dass infolge des sich immer mehr verschärfenden Wettbewerbes der amerikanischen und französischen Aluminiumwerke die Preise nach und nach auf das niedrigste Niveau gedrückt wurden. Nur die grosse, mit Hilfe der rationellsten Fabrikseinrichtungen erzielte Produktion der Gesellschaft, verbunden mit der Sorge um die Erzielung von Ersparnissen bei allen Ausgaben, gestattete es, bei diesen Preisen nutzbringend zu arbeiten. Bei dieser Sachlage schien es geboten, einer wiederholt an den Vorstand herangetretenen Anregung, betreffend die Herbeiführung einer Verständigung unter den Aluminiumwerken Folge zu geben. Die bezüglichen Verhandlungen führten im Juli 1901 zu einem vorläufigen Abkommen, welches im November 1901 zu einer festen Vereinigung sämtlicher bestehenden Aluminiumwerke ausgestaltet wurde. Der Zweck dieser Vereinigung ist keineswegs, durch Preiserhöhung einen momentanen Vorteil zu erzielen, sondern die vereinigten Werke haben als ersten Grundsatz festgelegt, die Verkaufspreise in niedrigsten Grenzen zu halten, um der Verwendung des Aluminiums immer weitere Gebiete zu eröffnen. Aehnlich lagen die Verhältnisse auf dem Calciumcarbidmarkte, und auch hier wurde durch Gründung einer Vereinigung die Preisregelung auf einer die Förderung (!) der Acetylenindustrie berücksichtigenden Grundlage erzielt. Die Beschäftigung der Werke während des Jahres 1901 war eine gute, es konnte daher, ungeachtet der, wie erwähnt, zu Anfang des Berichtsjahres herrschenden ungünstigen Verhältnisse, ein Betriebsgewinn von 2036617 Fr. (1900 1 031 785 Fr.) erzielt werden. Es wird beantragt, aus dem Gewinnergebnis zunächst dem Reservefonds einen Betrag von 66 345 Fr. zuzuweisen, sodann die Verteilung einer Dividende von 13 pCt. mit 65 Fr. auf die Aktien à 1000 Fr. und 195 Fr. auf die Aktien à 3000 Fr. zu beschliessen. Nach Auskehrung der statut- und vertragsmässigen Tantièmen und eines Betrages von 50000 Fr. für Gratifikationen und Unterstützungen ist der Rest des Gewinnes mit 78569 Mk. auf die Rechnung des Jahres 1902 vorzutragen.

Elektrische Bleicherei. Der neuen Preisliste der Fabrik elektrischer Bleichapparate in Pfronten (Bayern) haben wir nachstehende bemerkenswerte Angaben über diese neuartigen Einrichtungen zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen und Ueberführung derselben in Bleichflüssigkeiten entnommen. — Bei 50 Ampere Stromverbrauch und 100 Volt Spannung produziert ein Apparat (dessen Preis mit 2500 Mk. angeführt ist) 1 Kilogramm Bleichchlor pro Stunde und verzehrt dabei 6 Kilogramm Salz. (Im Chlorkalk macht das Bleichchlor ca. ein Drittel des Totalgewichts aus, sodass also das doppelte Gewicht Salz genügt, eine bestimmte Chlorkalkmenge zu ersetzen. Demnach scheinen diese Apparate recht ökonomisch zu sein, als auch gegen Prämienzahlung (4–6 pCt.) die Garantie für konstante Leistungsfähigkeit auf 10 Jahre und

länger von der Fabrik übernommen wird. Elektroden-Material: Platin-Iridium. Dadurch, dass die Salzlösung in Form dünner Flüssigkeitsfäden der zersetzenden Einwirkung des Stromes ausgesetzt wird, soll ein besonders weitgehender Zersetzungsgrad sowie höchster Nutzeffekt erreicht werden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21g. B. 30068. Verfahren zum Herstellen lichtempfindlicher Selenzellen. Otto Bronk, Berlin, Chausseestr. 3.

Kl. 21f. B. 29311. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glüh-, Heiz- und Widerstandskörpern aus Leitern zweiter Klasse. Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 48a. M. 20137. Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink. Dr. Ludwig Mond, London.

Kl. 12i. M. 20821. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. Dr. F. Mehns, Königslutter.

Kl. 21f. B. 28946. Verfahren zur Herstellung höchst hitzebeständiger Kohlekörper oder Kohle enthaltender Körper. Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 40a. J. 5967. Amalganiervorrichtung mit rotierenden Tellern bezw. Schalen zum Schleudern des mit Quecksilber und Wasser gemischten Arbeitsgutes. Thomas Rowland Jordan, New York.

Kl. 48a. B. 29735. Vorrichtung zum Heben und Senken der Kathoden zwecks Verdichtung der sich bei der Elektrolyse bildenden Niederschläge zwischen zwei Presswalzen. Anson Gardner Betts, Lansinghurgh, V. St. A.

Kl. 12q. E. 7664. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole. Dr. Ferdinand Escherich und Dr. Martin Moest, München, Elvirastr. 4.

Kl. 12q. E. 8316. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole. Dr. Ferdinand Escherich und Dr. Martin Moest, München, Elvirastr. 4.

Kl. 21c. R. 16439. Durch Lichteinwirkung mittels lichtempfindlicher Zelle und Relais in Thätigkeit gesetztes elektromagnetisches Abschlussorgan für Gas- oder elektrischen Strom. Emil Kleheit, Eckertstr. 11, und Ernst Ruhmer, Friedrichstr. 248, Berlin.

Kl. 12i. N. 5787. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten. The National Electrolytic Company, Niagara Falls, V. St. A.

Kl. 21h. B. 29853. Positive Polelektrode. A. F. Beyer, Paris.

Kl. 21f. S. 14565. Verfahren zur Herstellung einer Masse für elektrische Glühfäden für Vakuumlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. S. 15602. Verfahren zur Herstellung einer Masse für elektrische Glühfäden für Vakuumlampen; Zus. z. Anm. S. 14565. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12h. C. 9991. Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. Charles Combes und Alexandre Bigot, Paris.

Kl. 12b. M. 20249. Gemischte Elektrode für die Elektrolyse. H. Müller, Aachen, Carlstr. 18.

Kl. 21h. P. 12496. Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente aus einzelnen mit den Flachseiten dicht übereinander liegenden, ebenen Metallstreifen. Ludovic Peyrat, Paris.

Erteilungen.

Kl. 21b. 132924. Thermo-elektrische Batterie, Leon Bénier, Paris.

Kl. 21c. 132813. Verfahren zur Isolierung elektrischer Leiter. Clinton Edgar Woods, Chicago.

Kl. 21f. 132967. Verfahren zur Herstellung luftbeständiger Carbidelektroden für Bogenlampen. Dr. Herman J. Keyser, Amsterdam.

Kl. 12l. 133186. Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien auf elektrolytischem Wege. André Broebet und Georges Ranson, Paris.

Kl. 21c. 133190. Elektrischer Widerstand mit pulverförmiger Widerstandsmasse. Robert Hopfelt, Berlin, Ansbacherstr. 33.

Kl. 21f. 133220. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampen-Elektroden aus einem Carbid, welches von Wasser zersetzt wird. Dr. Herman, J. Keyser, Amsterdam.

Kl. 21f. 133222. Nernstlampe, bei welcher der in einer luftleeren Birne befindliche, aus Leitern zweiter Klasse bestehende hohle Leuchtkörper einen oder mehrere Leiter erster Klasse umschliesst. Joh. Jacob Knecht, Chemnitz i. S., Kastanienstr. 39.

Kl. 21f. 133260. Verfahren zur Herstellung von Heizkörpern für Nernstlampen. Alexander Jay Wurts, Henry Noel Potter, Homewood Edward Bennett und Charles Murray Beebe, Pittsburg. V. St. A.

Kl. 12k. 133457. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. C. F. Boehringer u. Söhne, Waldhof-Mannheim.

Kl. 12n. 133379. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd: Zus. z. Pat. 124512. Chemische Fabrik Griesheim-Electron, Frankfurt a. M.

Kl. 40a. 133495. Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen. A. Minet, Paris, und Dr. A. Neuburger, Berlin, Courhièrestr. 4.

Kl. 48a. 133350. Aus einzelnen Lamellen bestehende Anode. Maurice d'Andrimont, Lüttich.

Kl. 48a. 133351. Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung. Hippolyte Georges Cassin, Paris.

Kl. 21f. 133701. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21b. 133570. Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade. Zus. z. Pat. 130947.

Kl. 21h. 133592. Verfahren zum Graphitisieren von Kohlenelektroden. International Acheson Graphite Co., Niagara Falls, V. St. A.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21c. 175742. Isolierrohr für elektrische Leitungen mit biegsamem Metallmantel. Gerhard Bermann, Rixdorf, Bergstr. 55/56. B. 19260.

Kl. 21f. 176255. Doppelsparer für Bogenlampen, bestehend aus einem inneren und einem denselben umgebenden äusseren Sparer. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. S. 8258.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. Heft 5. August 1902.

ZUR FRAGE DRE LEBENSDAUER UND DES GEWICHTES DER AKKUMULATOREN.

Von *Dr. J. Rabinowicz,* Oberröslau.

Seitdem der Akkumulator in der Praxis Eingang gefunden hat, geht das Bestreben der interessierten Kreise dahin, möglichst leichte Akkumulatoren von langer Lebensdauer herzustellen; doch erst in jüngster Zeit scheint das Problem durch die Erfindung Edisons, Nickeloxyd bezw. Nickelsuperoxyd zu Akkumlationszwecken zu verwenden, von Erfolg gekrönt worden zu sein. Die Wege, welche eingeschlagen wurden, um das Gewicht der Sammler zu verringern, bestanden einerseits darin, die Träger der aktiven Masse in den jetzt gebräuchlichen Bleiakkumulatoren möglichst schwach zu halten bezw. wegzulassen oder aus spezifisch leichten elektrisch unwirksamen Substanzen, z. B. Glas, Hartgummi etc. herzustellen, andererseits auch für die aktive Masse selbst Verbindungen zu wählen von Metallen, die ein geringeres spezifisches Gewicht als Blei besitzen. Während der Bleiakkumulator Schwefelsäure zum Elektrolyt besitzt, finden für letztere Art Akkumulatoren im allgemeinen alkalische Elektrolyte Verwendung, in welchen die Oxydverbindungen fast sämtlicher Metalle unlöslich sind. Bereits im Jahre 1881 hat J. Rousse eine Reihe Zusammenstellungen beschrieben, die brauchbare leichte Akkumulatoren abgeben, und von denen ein Teil die Erscheinung der Okklusion, ein anderer die der chemischen Verwandtschaft zur Aufspeicherung der Energie verwendet. Es seien nun einige der von ihm verwendeten Platten auf ihre Kapazität pro 1 kg Platte einer Berechnung unterworfen.

Rousse untersuchte zunächst die Verwendung des Paladiums zur Herstellung einer negativen Platte, wobei als positive Platte eine oxydierte Bleiplatte diente.

Paladium (Pd) absorbiert ca. sein 1000 faches Volumen Wasserstoffgas (H) vom spezifischen Gewicht 0,0000896.

1 cbcm absorbiert daher 0,0896 g H. Per Ampèrestunde werden ausgeschieden 0,037 g H.

Es genügt also 1 cbcm Pd, um den H für 2,4 Ampèrestunden zu okkludieren, bezw. bei einer Spannung von 2 Volt, und unter Voraussetzung eines spezifischen Gewichts des Pd von 12 genügen 12 g Pd für 4,8 Wattstunden. Eine ähnliche Berechnung ergiebt, dass Platin (Pt), welches sein 1000 faches Volumen Sauerstoff absorbiert und das spezifische Gewicht 21 besitzt, um den durch 2,4 Ampèrestunden ausgeschiedenen

Sauerstoff zu okkludieren, in einer Menge von ca. 25 g vorhanden sein muss. Als zweite Zusammenstellung benutzte Rousse Eisen (Fe), welches in der Gegenwart von Alkalien mehr als das 200 fache seines Volumens Wasserstoff okkludiert, bei einem spezifischen Gewicht von 7,8.

1 cbcm Fe absorbiert daher 0,0177 g H. Es genügen also 16 g Fe für 1 Ampèrestunde bezw. für 2 Wattstunden.

Rechnet man hierzu noch 10 g positive Pt-Platte, so ergiebt 26 g Plattengewicht eine Okklusion von 2 Wattstunden.

1 kg Plattengewicht = 80 Wattstunden und 1 kg Akkumulatorengewicht = 40 Wattstunden. Zu ähnlichen Resultaten führt die Berechnung für die Okklusionen der weiter unten verzeichneten Metalle, deren spezifisches Gewicht kleiner als Blei ist.

Um uns das Wesen der Okklusion klar zu machen, stellen wir folgende Betrachtungen an.

Bekanntlich ziehen sich 2 Körper an mit einer Kraft, die direkt proportional ist ihren Massen und umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer Entfernungen, gleichgültig wie gross bezw. klein die Massen sind und wie entfernt bezw. wie nahe sich die Massen an einander befinden. Offenbar wird dieser Satz auch seine Gültigkeit nicht verlieren für die kleinsten Massen eines und desselben Körpers, welche wir Moleküle nennen. Wir müssen annehmen, dass diese Moleküle nicht direkt an einander liegen, sondern durch kleine Zwischenräume getrennt sind, die wir als intermolekulare Zwischenräume bezeichnen. Dringen nun H-Moleküle in die intermolekularen Zwischenräume der Metalle ein, so sind die Anziehungskräfte zwischen den H-Molekülen einerseits und den Metallmolekülen andererseits offenbar grösser als die Anziehungskraft zwischen den Metallmolekülen unter einander, und zwar stehen die Zahlen in umgekehrtem Quadratverhältnis der Entfernungen. Die Grösse der Anziehungskräfte der Metallmoleküle unter einander ergeben uns annähernd die Zahlen für die absoluten Festigkeiten der Metalle. Wir können daher schliessen, dass die Kräfte, mit denen der H angezogen wird, genügen, um ihn in flüssiger Form im Metall enthalten sein zu lassen. Wird nun ein Teil dieses Wasserstoffes wieder zu Wasser oxydiert, so entsteht Wärme, die den noch restierenden flüssigen Wasserstoff über seine kritische Temperatur bringt, wodurch die Metallmoleküle von einander getrennt werden und der Verfall der Elektroden herbeigeführt wird. Ebenso führen diese Betrachtungen zu dem Schlusse, dass es, um die Okklusion durch das ganze Metall eine gleichmässige und nicht nur eine oberflächliche sein zu lassen, praktisch wichtig ist, das Eindringen der H-Moleküle zu erleichtern, indem die Entfernung der Metallmoleküle von einander vergrössert wird, d. h. indem eine Pulsverisierung der Metalle stattfindet. In der That ist es ja auch bekannt, dass Platin als Schwamm eine grössere Menge Gase absorbiert wie in fester Form.

Ueberstreichen wir eine Palladiumplatte mit Platinschwamm und machen diese Platte zum negativen Pol einer Zersetzungszelle, so wird sich die Platte mit der porösen Seite nach aussen biegen. Um also eine für Sammler geeignete aktive Masse zu erhalten, wird man daher die Metalle, trotzdem sie bereits in Form von Blöcken, Blechen etc. Polarisationsbatterieen liefern, am besten in Form von Pulver wählen, und zwar werden die Resultate um so günstiger ausfallen, je feiner das Pulver ist. Dementsprechend werden auch die Methoden der Pulverisierung, die ein feineres Korn geben, denjenigen, die nur bis zu einem gewissen Grade zerkleinern, vorzuziehen sein.

Betrachten wir die Verteilung der H-Moleküle im Paladiumblech, so ist dieselbe am dichtesten an den den positiven Elektroden



Fig. 34.

zugekehrten Oberflächen und nimmt nach dem Innern zu ab, wie es in Fig. 34 angedeutet wird, wobei die jeweilige Länge von a uns die Dichte bezw. die Menge H per Einheit Paladium angiebt. Der Schluss der Ladung wird erreicht sein, wenn die Oberflächendichte derartig geworden ist, dass kein Wasserstoff aufgenommen wird.



Fig. 35.

Ueberlassen wir nun die Platte eine Zeit lang sich selbst, so wird sich die Verteilung ausgleichen und die Lagerung wird wie in Fig. 35 (schraffiert) sein.

Da nunmehr die Dichte an der Oberfläche etwas abgenommen, so können wir noch mehr Wasserstoff einfüllen und so die Kapazität erhöhen. Es wird also den Anschein haben, als ob sich die Platte durch das Stehen etwas entladen hätte.

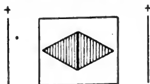


Fig. 36.

Beim Ende der Entladung wird die Dichtigkeit der H Moleküllagen die in Fig. 36 angegebene Form haben. Nach einiger Zeit der Ruhe werden einige Wasserstoff-Moleküle von den dichteren Stellen nach den weniger dichten abfliessen und die Verteilung die Fig. 37 gezeichnete Gestalt annehmen. Wir können also wieder Elektrizität entnehmen.

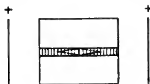


Fig. 37.

Daher ist auch die Erscheinung erklärlich, dass die Kapazität mit der Zeit der Entladung scheinbar wächst, da bei einer langsameren Entnahme auch die im Inneren befindlichen H-Moleküle nachfliessen können. Hierbei ist es ganz gleichgültig, aus welchen Stoffen die Platte besteht. Diese Erscheinungen sind nur abhängig von den Anziehungskräften der Gasmoleküle unter sich und der Metallmoleküle unter sich und von der gegenseitigen Anziehung. Hieraus wird auch klar, warum die Metalle in fein verteiltem Zustand gleichmässigere Ladungs- und Entladungskurven aufweisen als im kompakten Zustand. Die Beweglichkeit der Moleküle ist infolge verminderter Reibung zwischen Gas- und Metallmolekülen eine grössere geworden.

Bei dem hohen spezifischen Gewicht des Bleies und seiner Verbindungen liegt es nahe, die eine der beiden Platten aus einem anderen Material bestehen zu lassen, und da fast sämtliche übrigen Metalle und ihre Verbindungen spezifisch leichter sind und in Alkalien unlöslich, so sind auch fast sämtliche mit mehr oder weniger Erfolg verwendet worden. Es seien die spezifischen Gewichte der hier in Betracht kommenden Metalle sowie ihre jeweiligen Verwendungen aufgeführt:

Blei	11,3
Kupfer	8,9
Nickel	8,9
Eisen	7,8
Zinn	7,3
Zink	7,1
Kohle	2,0

Brauchbare Zusammenstellungen ergeben sich zunächst aus den gebräuchlichsten Primärelementen, die, falls deren Prozess umkehrbar, wieder aufgefüllt (geladen) werden können. So findet sich die Zusammenstellung des Daniel-Elementes, Kupfer-Zink, wieder, bei den Akkumulatoren von Boettcher, Desmazures, Wadell-Entz, Schoop. In dem Akkumulator von Justus Entz & Phillipps ist das Zink der negativen Platte durch Eisen in Gemeinschaft mit Zink und Nickel ersetzt, welch ersteres sich auch im Akkumulator Lalande, Muirhead sowie in zwei Zusammenstellungen von J. Rousse vorfindet.

Aus dem Leclanché-Element ergaben sich eine Reihe von Zusammenstellungen von Mangan und seinen Oxyden als positive Platte und Zink bezw. Eisen als negative, z. B. in den Akkumulatoren von Boettcher und Rousse. Letzterer benutzt auch eine Manganeisenplatte als positive Elektrode. Kohle und Zink (mit und ohne Blei) verwenden d'Arsonval, Lunel und Laurie. Eine Reihe anderer Forscher verwendet für die positive Platte Bleisuperoxyd und für die negative Zink und Zinn.

Die Verwendung der Nickelverbindung in Akkumulatoren in Verbindung mit Zink wurden zuerst Krieger & Michalowski geschützt, von welchen der erstere eine elektromotorische Kraft der Nickelverbindungen von 1,82 erhielt.

Den grössten Erfolg scheint jedoch Edison mit seinem leichten Akkumulator erreicht zu haben; ein definitives Urteil darüber, ob derselbe sich in der Praxis bewährt, dürfte sich jedoch erst nach längerem Gebrauch stellen lassen.

EINE NEUE LICHTEMPFINDLICHE ZELLE.

Von *Ernst Ruhmer*.

Während die bisherigen Selenzellen eine flache Form hatten und in ein mit zwei Klemmen versehenes Mahagonikästchen eingebaut waren, ist die neue lichtempfindliche Zelle cylinderförmig und zum Schutz gegen Beschädigungen und Einflüsse der Atmosphäre in eine evakuierte Glasbirne eingeschlossen. Die Zelle ist mit einer Gewindefassung versehen, mittelst deren sie in jeder Glühlampenfassung befestigt werden kann, was ein sicheres und bequemes Experimentieren ermöglicht (siehe die Abbildung). Die Zellen sind von fast unbegrenzter Haltbarkeit, absolut konstant und dank eines ganz neuen Herstellungsverfahrens bei verhältnismässig niederem Widerstand ausserordentlich

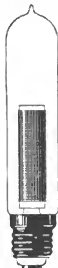


Fig. 38. Selenzelle nach Ruhmer.

lichtempfindlich, so dass sie auf die geringsten Belichtungsschwankungen reagieren. Besonders brauchbar erweist sich daher diese neue Zelle bei Anwendung von Parabolspiegeln zur drahtlosen Telephonie mittelst sprechender Bogenlampe. Eine derartige Vorführung fand in der Ausstellung elektrotechnischer Neuheiten im Architektenhause anlässlich des vom Elektrotechnischen Verein veranstalteten Gesellschaftsabends und erst kürzlich im Reichspostmuseum vor dem Kronprinzen statt. Die überraschende Deutlichkeit und Lautstärke der photophonischen Uebertragung erregte allgemeine Bewunderung.

Aber nicht allein für physikalische Versuche, sondern auch für die Elektrotechnik kann die neue Zelle von praktischer Bedeutung werden.

Es mag daran erinnert werden, dass der elektrische Widerstand einer lichtempfindlichen Zelle von der Beleuchtung abhängt; im Dunkeln ist er am grössten, im Sonnenlicht am kleinsten. Die Leitfähigkeit einer guten Zelle im Hellen ist etwa 10—30 mal so gross wie im Dunkeln.

Nichts ist also einfacher als durch diese Widerstandsänderungen der Zelle ein geeignetes Relais zu beeinflussen und so mechanische Vorrichtungen aus der Ferne durch Lichtstrahlen auszulösen.

Schon früher hatte man versucht, derartige Vorrichtungen in die Praxis einzuführen, allein die Unzuverlässigkeit und Inkonstanz der bisherigen Selenzellen vereitelte jede praktische Brauchbarkeit.

Die neuen Zellen haben sich dagegen auch im praktischen Betriebe dank ihrer Zuverlässigkeit und Konstanz bewährt.

Eine der zahlreichen Anwendungen besteht in dem automatischen Zünden von Gas bezw. elektrischen Lampen bei eintretender Dunkelheit und dem selbstthätigen Löschen bei Tagesanbruch.

Auch Versuche mit drahtloser Telephonie werden seit einiger Zeit mit dieser Zelle angestellt. Das auf dem Wannsee bei Berlin befindliche Akkumulatorenboot »Germania« ist zu diesem Zweck mit einem Marine-Scheinwerfer ausgestattet und bildet die eine Station, während sich die andere am Lande befindet.

Zwischen beiden werden durch die beim Sprechen in ein Mikrophon hervorgerufenen Lichtschwankungen des Scheinwerfers, welche sich auf der Empfangsstation in der neuen, eigenartig konstruierten Zelle, der Seele des Apparats, wieder in Stromschwankungen umsetzen, telephonische Gespräche ausgetauscht. Es konnte über den ganzen See hinweg, bis nach Cladow hin, auf eine Entfernung von ca. 4,5 km eine gute Verständigung erzielt werden, ohne dass damit die Grenze der Leistungsfähigkeit der Apparate erreicht worden wäre.

Selbst bei einer bei strömendem Regen angestellten Kraftprobe waren die Resultate völlig befriedigend. Die Versuche sollen demnächst auf grössere Entfernungen wiederholt werden.

ELEKTROLYTISCHE UND CHEMISCHE VERSUCHE ÜBER SILICIUM.

Von *Th. Gross.*

I.

In mehreren, teils in dieser Zeitschrift, teils an anderer Stelle veröffentlichten Aufsätzen habe ich Versuche über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels beschrieben und die Ansicht ausgesprochen, dass ausser dem Schwefel und seinen nächsten Verwandten Selen und Tellur auch eine Reihe anderer vermeintlicher Elemente chemisch zerlegbar ist. Ich bin nun der Meinung, dass die Untersuchung dieser fundamentalen Frage nicht für die einzelnen in Betracht kommenden Körper vollständig gesondert, sondern vergleichend zu führen ist, indem man aus dem Verhalten des einen Aufklärung über dasjenige der anderen zu erhalten sucht, um so zu der allgemeinen, für die Behandlung aller geltenden Methode zu gelangen. Von dieser Voraussetzung ausgehend, habe ich neben den Versuchen über den Schwefel auch elektrolytische und chemische Versuche über Silicium unternommen, das ich ebenfalls für chemisch zerlegbar halte, und gebe darüber hier eine erste Mitteilung.

1. Elektrolytische Versuche.

1 T. reine, gefällte, stark geglühte Kieselsäure wurde in einem Silbertiegel[1]) von etwa 250 CC Inhalt mit 2—5 T. Kaliumhydrat (m. Alkoh. ger.) geschmolzen und bis zum

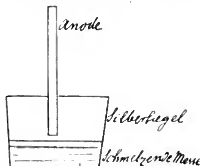


Fig. 39.

Glühen erhitzt. Um Verluste zu vermeiden, fand das Erhitzen sehr langsam statt.

Durch diese glühende Masse wurde der Strom einer Akkumulatorenbatterie geleitet, wobei als Anode eine Bogenlicht-Kohle von etwa 1,2 cm Durchmesser und als Kathode der Silbertiegel diente.

Die verwendete Stromstärke betrug 10—35 Amp; die E.M.K. 80—110 Volt.

Die Kohlenanode tauchte bei den stärkeren verwendeten Strömen gewöhnlich nicht in die schmelzende Masse ein, sondern zwischen dem unteren Ende der ersteren und der Oberfläche der letzteren blieb ein Zwischenraum von etwa 0,5 cm, den der Strom mittels eines Flammenbogens übersprang, wobei darauf zu achten war, dass letzterer sich nicht zwischen der Anode und der Tiegelwandung bildete, wodurch der Elektrolyt ausgeschaltet worden wäre.

Die zum Zusammenschmelzen und Glühen der verwendeten Oxyde erforderliche Wärme wurde bei schwächeren Stromstärken durch fortdauerndes Erhitzen des Tiegels mittels Bunsenbrenner erhalten; bei den stärkeren Strömen genügte es, den Tiegel anfänglich von aussen zu erhitzen, da allmählich die in ihm enthaltene Masse durch die Stromwärme zu intensivem Glühen gebracht wurde.

Bei etwa 40 Amp. schmolz der Tiegel.

Wurde unter den angegebenen Bedingungen der Strom durch die glühende Masse geleitet, so stieg da, wo er in sie eintrat, eine Flamme auf. Nimmt man nun, wie es nahe liegt, an, dass diese von verbrennendem Wasserstoff oder Kalium herrührte, so ist zu schliessen, dass die Zersetzung des Elektrolyten nur an der Stelle stattfand, wo der Strom in ihn eintrat, da sonst die Flamme an der Tiegelwandung hätte auftreten müssen.

Nach etwa 1—1½ Stunden wurde der Strom unterbrochen.

Die Masse wurde dann nochmals in dem Tiegel unter Zusatz von Kaliumhydrat geglüht, indem allmählich, so lange eine Einwirkung erfolgte, reines Kaliumnitrat in sie eingetragen wurde, um losgerissene Kohlenteilchen der Anode, die in sie gelangt waren, zu oydieren.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss behandelt, wodurch sie sich grossenteils löste. Zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure wurde dann die Lösung über dem Ungelösten in einer Porzellanschale zur Trockenheit verdampft, und der Rückstand im Luftbade stärker erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entwichen. Die so erhaltene

[1]) Derselbe, aus sogen. ch. r. Silber hergestellt, enthielt Spuren Kupfer.

Masse wurde von neuem mit verdünnter Salzsäure behandelt, worin sie sich zum Teil löste. Die saure Lösung und das zum Auswaschen des Ungelösten verwendete Wasser wurden vereinigt (I).

Das Ungelöste (II) enthielt die in der Schmelze vorhandene Kieselsäure, die jedoch nicht rein war; denn nach dem Trocknen auf dem Filter und Glühen zeigte sie eine graugelbe Farbe, die sich auch durch Auskochen mit Königswasser nicht verlor. Sie wurde daher nochmals im Silbertiegel mit etwa 6—7 Teilen Kaliumhydrat bis zum Verdampfen des letzteren und bis sich eine glasige Masse bildete, geschmolzen.

Nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, zerfiel diese Schmelze in einen gelösten Teil (IIa) und in einen ungelösten, aus schwärzlichen Flocken bestehenden Teil (IIb). Letzterer wurde durch Dekantieren vollständig ausgewaschen, und das Waschwasser mit der Lösung (IIa) vereinigt.

Es sind nun also die Massen I, IIa, IIb weiter zu untersuchen.

Die salzsaure Lösung I enthielt das bei dem ersten Schmelzen verwendete Alkali und ausserdem, wie gezeigt werden wird, eine neue Substanz.

Die alkalische Lösung (IIa) enthielt bis auf eine sehr geringe in (IIb) gebliebene Menge die vorhandene Kieselsäure.

Die in Kaliumhydrat ungelöste Masse (IIb) enthielt ebenfalls die eben erwähnte neue Substanz und ausserdem etwas Kieselsäure nnd Spuren von Silber und Kupfer aus dem Tiegel.

Wir bestimmen nun zuerst die gesamte vorhandene Kieselsäure, die, wie eben erwähnt, in der Flüssigkeit (IIa) und zu einem sehr geringen Teil in der Masse (IIb) zu suchen war.

Dazu wurde wie üblich und bereits oben angegeben verfahren.

Die alkalische Lösung (IIa) wurde also mit Salzäure im Ueberschusse versetzt, zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand im Luftbade stärker erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entwichen, ausgewaschen und mit dem Filter geglüht.

Ebenso wurde die Masse (IIb) mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure behandelt, und so wie die Lösung (IIa) zur Trockenheit eingedampft und stärker erhitzt. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, und das ungelöst Bleibende auf dem Filter vollständig ausgewaschen und mit dem Rückstande der Lösung (IIa) geglüht.

Die abfiltrierte Flüssigkeit (II*b) wurde zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Bei einem Versuche, bei dem ein Strom von 14—25 Amp. ca. 70 Minuten durch eine schmelzende, glühende Mischung von 15 g Kieselsäure in 30 g Kaliumhydrat geflossen war, wurden so 12,5 g Kieselsäure gefunden; es waren also 16,7 pCt. der ursprünglich verwendeten Kieselsäure verschwunden.

Dieser Betrag ist zu gross, um ihn durch Verspritzen oder Verstäuben zu erklären, da, wie oben erwähnt, derartige Verluste durch vorsichtiges Erhitzen sorgfältig vermieden wurden.

Die verschwundene Kieselsäure muss also durch den Strom vernichtet sein.

Wir zeigen nun weiter, dass für sie eine neue Substanz erhalten wird.

Diese ist aus den salzsauren Lösungen (I) und (II*b) abzuscheiden, die, wie zunächst festgestellt wurde, von Kieselsäure frei waren.

In der Lösung (I) war auch Kalium vorhanden. Um die Substanz von ihm zu trennen, wurde die Flüssigkeit (I) in einem Becherglase mit Kaliumhydrat in grossem Ueberschusse versetzt und damit erwärmt. Hierdurch setzte sich allmählich ein aus fast weissen Flocken bestehender Körper ab, der sich in einem beliebigen Ueberschusse des Alkalis auch bei anhaltendem Erwärmen nicht löste. Er unterschied sich also wesentlich von gefällter Kieselsäure. Durch Dekantieren mit heissem Wasser wurde er ausgewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, in der er sich leicht und klar löste. Diese Lösung (I*) wurde mit der Lösung (II*b) vereint in einer Porzellanschale zur Trockenheit eingedampft, und der Rückstand stärker erhitzt, wobei eine bräunliche geschmolzene Masse hinterblieb.

Im Porzellantiegel im Wasserstoffschwach geglüht, gab sie einen teils heller, teils dunkler grau gefärbten, vollständig geschmolzenen, schwach glanzenden Körper, dessen dunklere Teile fast wie Selen aussahen.

Bei dem oben angeführten Versuche mit 15 g Kieselsäure betrug sein Gewicht 2,8 g; also 0,3 g mehr als das Gewicht der verschwundenen Kieselsäure.

Der Körper war in verdünnter Salzsäure löslich und Silicium in ihm nicht vorhanden.

Er ist für eine Kohlenstoffverbindung zu halten; denn schmelzendes, stark erhitztes Kaliumchlorat wirkte sehr heftig auf ihn ein.

Dieser Körper war aus Massen erhalten, die wiederholt mit Kaliumhydrat und Salpeter geschmolzen waren; er war also durch sie als Ganzes oxydiert, aber nicht in der Weise zerstört worden, dass sein Kohlenstoff Kohlendioxyd bildete.

Durch Glühen mit Kaliumchlorat wurde er dagegen zerlegt und hinterliess eine Substanz von neuen Eigenschaften.

Wurde nämlich die durch Glühen des Körpers mit Kaliumchlorat erhaltene Schmelze mit Wasser behandelt, so hinterliess sie ein graues, in Wasser unlösliches Pulver, das, getrocknet und im Porzellantiegel im Wasserstoff stark geglüht, sich etwas dunkler färbte und ganz ungeschmolzen blieb. Sein Gewicht betrug bei dem oben angegebenen Versuche mit 15 g Kieselsäure 0,32 g, d. h. 27,6 pCt. des verschwundenen Siliciums.

Diese Substanz war in Salzsäure und in Flusssäure nicht löslich. Sie löste sich dagegen beim Erhitzen mit Königswasser.

In der Lösung gab:

Kaliumhydrat im Ueberschuss zugesetzt einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in einem grossen Ueberschusse des Alkalis auch beim Erwärmen nicht löste, dagegen in verdünnter Salzsäure leicht und vollständig löslich war.

Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, gab ebenfalls einen flockigen Niederschlag.

Nach diesem Verhalten ist die Substanz als neu anzusehen, und sie kann auch nicht als eine Beimischung der verwendeten Materialien aufgefasst werden.

Denn als solche Beimischungen konnten nur geringe Spuren Kupfer aus dem Silbertiegel und ferner Spuren Eisen in Betracht kommen. Verunreinigung der Materialien durch Thonerde war ausgeschlossen, da die Reaktionen mit überschüssigem Alkali stets in Glasgefässen vorgenommen wurden. Uebrigens ist die Substanz durch ihr angegebenes Verhalten gegen Alkalien ebenso von Thonerde wie von Kieselsäure scharf unterschieden.

Ueberblicken wir das Vorstehende kurz, so ergiebt sich Folgendes.

Bei den beschriebenen elektrolytischen Versuchen verschwindet ein wesentlicher Teil Kieselsäure, und es wird dafür zunächst ein höchst wahrscheinlich kohlenstoffhaltiger Körper von eigentümlichen Eigenschaften erhalten, aus dem sich eine neue, vorläufig nicht weiter zerlegbare Substanz abscheiden lässt.

Dieses Ergebnis berechtigt meiner Meinung nach jedenfalls dazu, die Annahme der chemischen Zerlegbarkeit des Siliciums durch weitere Versuche zu prüfen.

Die hier gefundene Substanz ist der bei meinen Versuchen über den Schwefel erhaltenen sehr ähnlich. Weiteres bleibt vorbehalten.

2. Chemische Versuche.

1 Teil Kieselsäure und ca. 10 Teile Kaliumhydrat, beide von der oben angegebenen Beschaffenheit, wurden mit 0,5 Teilen reinem Graphit[1]) in einer Silberschale geschmolzen und bis zur Rotglut erhitzt. Nachdem die Masse in ruhiges Fliessen gekommen war, wurde ihr reines Kaliumnitrat zugesetzt, solange noch eine Einwirkung erfolgte, und sie wurde dann noch einige Zeit auf Glühhitze erhalten.

Aus der so erhaltenen Schmelze liess sich auf dem oben angegebenen Wege eine graue pulverförmige Substanz abscheiden, die, im Wasserstoff geglüht, unschmelzbar war, sich in Salzsäure, Flusssäure und Königswasser nicht löste und sich gegen Alkalien wie die oben unter 1 beschriebene Substanz verhielt. Sie war jener also sehr ähnlich und unterschied sich von ihr nur durch eine noch geringere Löslichkeit in Säuren.

Der oben beschriebene, in Wasserstoff schmelzbare, durch Kaliumchlorat zerlegbare Körper wurde hier nicht erhalten.

Ein Teil der ursprünglich verwendeten Kieselsäure war aus der Schmelze verschwunden, auch bei sorgfältiger Vermeidung von Verlusten durch Verstäuben u. s. w.

Bei einem Versuche wurden 5 g Kieselsäure verwendet, und nach dem oben angegebenen Verfahren 4,4 g in der Schmelze gefunden; somit waren 12 pCt. Kieselsäure verschwunden. Dafür wurden 0,07 g der grauen Substanz erhalten, d. i. 2,3 pCt. des verschwundenen Siliciums.

Die Versuche wurden auch mit sehr viel grösseren Mengen erfolgreich angestellt.

[1]) Der Graphit war mit Kaliumhydrat geschmolzen und mit Königswasser und Flusssäure ausgekocht.

DER BAUXIT.

Von *Dr. H. Lienau.*

Unter allen thonerdehaltigen Mineralien, die zur Darstellung des Aluminiums und seiner Verbindungen Anwendung finden, hat sich der Bauxit nach und nach den ersten Platz erobert.

Unter dem Sammelnamen Bauxit

kommen heute alle drei natürlich vorkommenden Thonerdehydrate in den Handel.

Zum grössten Teil besteht der Bauxit aus Diaspor Al_2O_3, H_2O, sodann aus dem eigentlichen Bauxit Al_2O_3, $2\,H_2O$ der 1821 von Berthier bei Les Baux in der Provence, in dem heutigen Departement Bouches du Rhône entdeckt wurde, und schliesslich, wenn auch sehr viel seltener, aus dem normalen Thonerdehydrat Al_2O_3, $3\,H_2O$, dem Hydrargillit oder Gibbsit. Das letztere ist besonders bei der amerikanischen Ware der Fall.

Bauxit findet sich in Irland bei Belfast in der Grafschaft Antrim, in Deutschland bei Mühlbach, in Hessen, in Krain, wo er Wocheinit genannt wird.

Ferner in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, in Georgia, Alabama, Massachusetts, Arkansas. Die oft erwähnten Lager am Senegal und in Calabrien scheint man in Wirklichkeit nicht zu kennen, auf jeden Fall produzieren sie nicht.

Das gegenwärtig bedeutendste Bauxitlager jedoch befindet sich im südlichen Frankreich, wo es sich durch die Departemente Var, Bouches du Rhône und Herault erstreckt.

Ausserdem findet man Bauxit im Departement Pyrénées Orientales und in Arièges.

Das Hauptzentrum dieser Industrie wechselt. Nachdem anfangs das Departement Bouches du Rhône durch die Entdeckung des Bauxits bei Les Baux Aufmerksamkeit erregte, fiel doch bald der Schwerpunkt in das Departement Hérault, wo Villeveyrac, resp. Montpellier der Sitz wurde. Nachdem aber die Verarbeitung von rotem Bauxit mehr in Aufnahme kam, entstand neben Montpellier ein neuer Bauxitbezirk im Departement Var. Dies ist heute der bedeutendste Distrikt mit Brignoles als Hauptsitz. Der Var hat in fünf Jahren seine Produktion verdoppelt, sodass er heute fast den ganzen Bauxitmarkt versorgt. Er produzierte im Jahre 1896 29,620 Tonnen, und im Jahre 1901 schon 65,000 Tonnen.

In seiner äusseren Gestaltung zeigt der Bauxit alle Formen vom innigsten, ganz homogen aussehenden Konglomerat bis zur Brecchie grobstückigster Art. Er zeigt alle Farben von weiss, rosa, gelb, violett bis rot, rostrot und braun.

In den meisten Fällen giebt das Eisen Anlass zu diesen Färbungen, aber oft hat Gegenwart organischer Substanzen darauf Einfluss.

Seine Härte zeigt ebenfalls alle Grade, von einer mulmigen Beschaffenheit, die erlaubt, das Material mit der Schaufel abzuheben, bis zur Härte des Marmors, die den Dynamit erfordert.

Chemisch merkwürdig ist die stets vorhandene Menge von etwa 3 pCt. Titansäure. Nach H. St. Claire Deville sollen auch ganz geringe Mengen Vanadin darin vorkommen.

Man hat Unrecht, den Bauxit als Mineral anzusprechen, denn er ist ein ausgesprochen plastisches Gestein. Er bildet in Süd-Frankreich eine deutliche Formation, die auf dem Jura liegt, und nicht selten eine Mächtigkeit von 3 m erreicht.

Durch Faltungen der Terrains, Thalbildungen und Verwitterung des Hangenden tritt das Bauxitflötz an den Thalrändern zu Tage mit wechselnder Inklination, oft sehr steil aufgerichtet. So bildet jetzt die Formation eine Reihe von einzelnen Mulden und Becken, deren Ausgehendes meist dem Abbau zum Angriffspunkt dient. In der ersten Zeit war die Art der Ausbeutung meist eine sehr rohe. Der Tagebau herrschte vor, und die Qualität wurde nach dem Auge geschätzt; auch die Handscheidung war, wenn sie überhaupt ausgeübt wurde, die allerprimitivste. Heute jedoch hat sich schon ein regelrechter Bergwerksbetrieb mit Stollen, Schächten, Dampfkraft und Drahtseilbahnen, eingebürgert, und die Grundlage zur Beurteilung der Ware bildet die chemische Analyse.

Der Bauxit wird geschieden in weissen und roten. Der weisse Bauxit ist eisenarm, enthält aber stets einen gewissen Prozentsatz Thon, was ihm einen Kieselsäuregehalt von durchschnittlich 15 pCt. giebt, der rote dagegen, dessen Eisengehalt bis zu 20 % Fe_2O_3 und darüber gehen kann, ohne die Ware unverkäuflich zu machen, ist arm an Kieselsäure führenden Substanzen bis herunter zu 0,3—0,5 % SiO_2.

Natürlich bestehen sämtliche Bindeglieder und Mischungen zwischen diesen beiden Typen.

Die Verarbeitung von Bauxit geht bis ins Jahr 1858 zurück, wo Lechatelier auf die Anregung von Henri Sainte-Claire Deville das erste Patent nahm auf eine Darstellung von Thonerde-Hydrat aus Bauxit durch Schmelzen des Materials mit Soda und Zersetzen der Natrium-Aluminat-Laugen durch Kohlensäure. Der Bauxit, den man seiner Zeit kannte, war roter, und das Hydrat wurde hauptsächlich zur Darstellung von schwefelsaurer Thonerde und Alaun benutzt. Nachdem man aber in der Folge im Hérault den eisenarmen weissen Bauxit entdeckt

hatte, nahm die ganze Fabrikation eine andere Richtung, indem man schwefelsaure Thonerde durch direkten Aufschluss von Bauxit durch Schwefelsäure darstellte. Dieses Verfahren behauptete sich, obwohl das Produkt eisenhaltig ausfiel. Da man aber die schwefelsaure Thonerde meist in Form von Alaun in den Handel brachte, und dieser durch einfaches Umkrystallisieren leicht eisenfrei erhalten werden kann, so fiel die Gegenwart von einigen Prozent Eisen im Rohstoff gar nicht ins Gewicht.

Andererseits bot dieser Prozess so grosse ökonomische Vorzüge in Vergleich mit dem wenig vervollkommneten früheren, dass der basische Prozess, der roten Bauxit verarbeitet und bei dem kein Eisen in die Ware geht, stark zurückgedrängt wurde.

Als aber die Färbereien und Papierfabriken anfingen, sich statt des Alauns des billigen Halbproduktes, der schwefelsauren Thonerde, zu bedienen, machte sich von neuem das Bedürfnis geltend, schon das Sulfat eisenfrei zu erhalten. Es begann nun eine aufregende Periode des Suchens und Forschens nach einer glatten Enteisenung der Thonerde. Diese Versuche haben im Laufe der Jahre zu grossen Geld-Opfern, aber zu keinem nennenswerten Resultat geführt, und man kann heute wohl annehmen, dass alle dahin zielenden Bemühungen und Arbeitsmethoden aufgegeben sind, mit Ausnahme vielleicht einiger Betriebe, die sich der altbewahrten, aber wenig rentablen Ausfällung durch Blutlaugensalz bedienen.

Dagegen bekam durch diese Umstände die Fabrikation von Hydrat aus rotem Bauxit ein neues Interesse.

Den neuen Aufschwung des basischen Prozesses verdanken wir in der Hauptsache den Arbeiten Loewig's, die er 1877 begann.

Seitdem hat die Verarbeitung von rotem Bauxit auf Hydrat grosse Fortschritte gemacht und muss heute bedingungslos als das rationellste Verfahren bezeichnet werden.

Ein neues bedeutendes Absatz-Gebiet entschloss sich später der Fabrikation von Hydrat durch die elektrolytische Darstellung des Aluminiums, und auf diesem Gebiete werden uns wohl noch interessante Entdeckungen bevorstehen. Aus den grossen Mengen Bauxit, die seit einiger Zeit von den elektrolytischen Stationen der Aluminium-Werke regelmässig bezogen werden, muss man schliessen, dass man dem Problem der direkten Darstellung von Aluminium aus Bauxit unter Umgehung des Hydrats nahergetreten ist, wenn auch von Seiten der Werke das strengste Stillschweigen über diese Versuche beobachtet wird.

Die Verwendung des Bauxits hat sich nicht auf die chemische und die elektrochemische Industrie beschränkt. Bedeutende Quantitäten werden heute von Giessereien und Stahlwerken verbraucht, doch wird auch hier über den Zweck meist nichts bekannt gegeben.

Eine gewisse, stark thonhaltige Varietät hat sich bei der Darstellung feuerfester Produkte bewährt.

In der Cement-Fabrikation wird Bauxit zur Aufbesserung minderwertiger Thonsorten benutzt, und schon 1882 schlug ihn Roth vor zur Verwendung bei der Darstellung von Cement aus Hochofenschlacken.

Vor allen andern wird besonders der französische Bauxit fortfahren, sich ein Gebiet nach dem anderen zu erobern, durch seine hervorragende Qualität und seine relative Billigkeit. Der Grund dafür liegt in der überaus günstigen Lage der Bauxit-Minen Süd-Frankreichs.

Die Entfernungen von den Gruben bis zur Küste betragen für die verschiedenen Departements:

Bouches du Rhône	50—60 km,
Herault	25—30 »
Var	50—100 »

Daher kann besonders der amerikanische weisse Bauxit, der in der Regel weniger Eisen hält als der französische, diesen nicht vom Markt verdrängen, denn er liegt zu weit im Inneren.

Der deutsche Bauxit tritt nur in geringen Mengen auf, und die Lager sind verhältnismässig klein.

Der irische Bauxit scheint der Erschöpfung nahe zu sein, und nach und nach fangen alle englischen Werke an, sich für die Verarbeitung von französischem einzurichten. Im Jahre 1900 wurden nur 5779 Tonnen gefördert. Dagegen weist Frankreich für das Jahr 1901 eine Produktion von 68700 Tonnen auf, wie aus folgender Statistik hervorgeht:

Département	Bahnhof	Hafen	Tonnen
Var	Brignoles	St. Raphael	31500
	und	und	
	Le Luc	Marseille	28600
Bouches du Rhône	Maussane	St. Louis	
	Paradou	du	7000
	Fontvieille	Rhône	
Herault	Villeveyrac	Cette	1600
			68700

Davon geht ein grosser Teil nach Deutschland, in den Rest teilen sich England, Amerika, Russland, Oesterreich, Belgien. Frankreich selbst verbraucht nur etwa 10000 Tonnen.

Die Einfuhr nach Deutschland betrug:

1899	11033	Tonnen
1900	29283	»
1901	24113	»

Der Wert der Einfuhr wurde 1900 auf 1175000 Mark veranschlagt.

Statistik der Bauxit-Beförderung im Jahre 1901.

Durch die Bahnhöfe zu	Tonnen	Davon durch die Firma Charles Schmidt et Fils Ainé
1. Brignoles	31500	15452
2. Le Luc	28600	—
3. Maussane-Paradou und Fontvieille	7000	6929
4. Villeveyrac	1600	1600
5. Tourvès	2500	—
	71200	23981
1900	57709	22859
1899	33895	9492
1898	29995	6108

LEITUNGSWIDERSTAND BEZW. -VERMÖGEN VON METALLEN, LEGIERUNGEN UND GELÖSTEN ELEKTROLYTEN. (NACHTRAG.)

Von *Rudolf Mewes.*

In Nummer 2 bis 4 der elektrochemischen Zeitschrift Jahrgang 1902 habe ich für die physikalischen Kräfte an der Hand der neuesten und gesichertsten Versuche den Beweis zu führen gesucht, dass die Wirkungen dieser Kräfte ohne Ausnahme sich durch ein und dasselbe Aufsummungs- bezw. Abminderungsgesetz, wie es beispielsweise bei der Kapitalvermehrung durch Zinseszins bezw. bei der Kapitalverminderung durch Amortisation sich auch dem Laien verständlich veranschaulicht, erklären und formelmässig darstellen lassen. Zum Beweis der Richtigkeit und Tragweite dieses Naturgesetzes habe ich in jener Arbeit fast sämtliche Beobachtungen, welche in dem bekannten Tabellenwerk »Physikalisch-chemische Tabellen« von Landolt und Börnstein zusammengestellt sind, nach der Aufsummungsformel

$$v_n = v_0 \ (1 + \alpha)^n$$

oder genauer $v_n = v_0 \ (1 + \alpha - n\beta)^n$

bezw. nach der Abminderungsformel

$$v_n = v_0 \ (1 - \alpha)^n$$

oder genauer $v_n = v_0 \ (1 - \alpha + n\beta)^n$

umgerechnet und die so erhaltenen theoretischen Zahlenwerte mit dort angegebenen Versuchszahlen verglichen. Das Ergebnis ist ein ausserordentlich zufriedenstellendes; denn ausser den früher schon besprochenen Vorgängen gehorchen diesem Gesetze auch die Erscheinungen der Kapillardepression von Quecksilber, Wasser, Natronlauge in Glasröhren, der Kapillaritätskonstanten des Wassers, Aethers, Alkohols u. a. Flüssigkeiten, der Ausdehnung der festen, flüssigen und gasförmigen Stoffe, der Löslichkeit und Absorption, der Kompressibilität, der Elastizität, der Zähigkeit, der spezifischen Wärme, der Wärme- und Elektrizitätsleitung, der Brechungsexponenten.

Sodann wurde untersucht, ob auch die chemischen Kräfte sich dem obigen Grundgesetze aller wirksamen Materie unterordnen lassen. Für die Inversion des Rohrzuckers ist dies durch die angeführten Beobachtungsthatsachen zweifellos nachgewiesen worden; denn das der heutigen Mechanik und Dynamik der Chemie zugrunde liegende Wirkungsgesetz der Massen ist ja nichts anderes als ein besonderer Fall des allgemeinen Aufsummungsgesetzes der Natur, wie in meiner Arbeit gezeigt worden ist.

Dagegen wurden in jener Arbeit die späteren Untersuchungen von Guldberg und Waage noch nicht berücksichtigt. Diese Arbeiten haben die Gültigkeit des Gesetzes selbst bei verwickelteren chemischen Vorgängen vollauf bestätigt, aber auch eine Verdunkelung des einfachen mechanischen und sachlichen Gehalts dieses schönen Gesetzes gebracht, da die schwedischen Forscher, auf deren Leistungen die Arbeiten von

Ostwald, Nernst und van t'Hoff sich gründen, ohne in prinzipieller Weise über dieselben hinausgelangen zu können, für das einfache Naturgesetz eine willkürliche und zwar ziemliche komplizierte analytische Formel aufgestellt und auf eine mechanische Vertiefung bezw. Begründung desselben verzichtet haben. Von ihren deutschen bezw. holländischen Nachfolgern hat, soweit ich die einschlägige Litteratur kenne, nicht ein einziger auch nur den Versuch gemacht, hierin Klarheit und Wandel zu schaffen, selbst nicht van t'Hoff. Alle Arbeiten der erwähnten tonangebenden theoretischen Chemiker in Deutschland sind im Grunde genommen nur ein Ausbau derjenigen Wenzel's und Wilhelmy's und der genialen schwedischen Chemiker Guldberg und Waage, denn, wie ein Vergleich der wirklich originellen und klaren Schriften der beiden Schweden mit den heute gangbaren Lehrbüchern der theoretischen oder physikalischen Chemie auf den ersten Blick erkennen lässt, wird in diesen letzteren nur das alte Gericht in etwas erweiterter Form und in verdünnter Auflage den gläubigen Schülern in Verbrämung mit dem unhaltbaren Clausius-Carnot'schen Bestandteile der mechanischen Wärmetheorie, d. h. dem zweiten Hauptsatz, vorgesetzt. Betreffs des zweiten Hauptsatzes sei hier nur kurz darauf hingewiesen, dass derselbe mit dem Sachwirken der Naturkräfte überhaupt nichts zu thun hat, sondern nur eine rein mathematisch formale Bedeutung besitzt, da er nur die Bedingung für die Integrierbarkeit der in Frage kommenden Differentialgleichungen angiebt und daher unendlich viele integrierende Faktoren oder Funktionsgleichungen ergiebt, welche der aufgestellten analytischen Formel genügen, nicht aber die gerade von Clausius angenommene Form besitzen müssen. Dieser Sachverhalt ist längst von Zeuner klargelegt worden, aber immer noch nicht ist er den modernen Physikern und Chemikern klar geworden. Wie lange wird es noch dauern, dass leeres analytisches Stroh gedroschen wird?

Von der ganzen modernen theoretischen Chemie ist, abgesehen von dem umfangreichen Beobachtungsmaterial, nur dasjenige wirklich echt und haltbar, was auf dem oben erwähnten chemischen Massenwirkungsgesetze beruht, während alle auf dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aufgebauten Schlussfolgerungen nicht sicher sind und einer Prüfung und Richtigstellung auf Grund des allein unanfechtbaren ersten Mayer'schen Satzes von der Aequivalenz der Wärme und Arbeit bedürfen. Will man auf diesem allerdings nicht leichten Gebiet der chemischen Forschung weitergelangen, so muss man an die ersten Ansätze bei Wenzel bezw. Bergmann, Wilhelmy und auch noch Guldberg und Waage anknüpfen und von den daselbst gegebenen Grundgedanken aus das Bindeglied der chemischen und physikalischen Kräfte aufzufinden suchen.

Den Schlüssel zur Lösung dieses Problemes bietet die Uebereinstimmung des Massenwirkungsgesetzes der chemischen Kräfte mit dem allgemeinen Aufsummungs- bezw. Abminderungsgesetze der Naturkräfte und so mit dem wesensgleichen Gesetze der Absorption und Emission der Aetherwellen, so dass man ganz von selbst zu dem Ergebnis geführt wird, die chemischen Vorgänge schliesslich in mechanisch verständlicher Weise auf die Wirkung der aufgenommenen bezw. ausgestrahlten Wellen des Aethers zurückzuführen und gesetzmässig zu erklären.

Die experimentelle Bestätigung für die Richtigkeit dieser Anschauung habe ich durch die Umrechnung der Versuche von Wilhelmy schon in der ersten Arbeit nach der oben angeführten allgemeinen Arbeitsgleichung der Naturkräfte zu geben gesucht; indessen besseres Beweismaterial enthalten die Arbeiten von Guldberg und Waage, welche im Gegensatz zu ihren modernen Nachfolgern die Unzulänglichkeit ihrer Theorie wohl kannten und daher in grösster Bescheidenheit ihre Arbeit mit den Worten schlossen:

»Obwohl wir also das Problem der chemischen Affinitäten nicht gelöst haben, glauben wir doch eine allgemeine Theorie der chemischen Reaktionen gegeben zu haben, nämlich die Betrachtung der Reaktionen, in denen sich der Gleichgewichtszustand zwischen den entgegengesetzten Kräften einstellt.« »Alle unsere Wünsche wären erfüllt, wenn es uns durch diese Arbeit gelänge, die nachhaltige Aufmerksamkeit der Chemiker auf einen Zweig der Chemie zu lenken, der zweifellos seit dem Beginn dieses Jahrhunderts über Gebühr vernachlässigt ist.«

Auch ich möchte mich diesem Wunsche insbesondere nach der Richtung hin anschliessen, dass bei derartigen Forschungen auf die ersten Ansätze bei den genannten älteren Forschern zurückgegriffen und dabei das Hauptgewicht auf die mechanische Vertiefung des Massenwirkungsgesetzes durch die Vibrationstheorie gelegt wird, um so schliesslich an der Hand der Versuchs-

ergebnisse dem Grundgedanken von der Einheit der Naturkräfte in quantitativer und qualitativer Hinsicht auch in der Chemie gerecht zu werden.

Bevor ich die Umrechnung der Versuche von Guldberg und Waage bringe, ist noch kurz deren Entwickelungs- und Gedankengang möglichst mit ihren eigenen Worten zu kennzeichnen.

In den Studien über die Affinität sagen sie zur Einführung in ihre Arbeiten: »Die Theorien, welche bisher in der Chemie in Bezug auf die Wirkungsweise der chemischen Kräfte geltend gemacht sind, werden von allen Chemikern als unzufriedenstellend anerkannt. Dies gilt sowohl von der elektrochemischen, wie der thermochemischen Theorie; und es darf wohl überhaupt als zweifelhaft angesehen werden, ob man mit Hilfe der Elektrizitäts- und Wärmeentwickelungen, welche die chemischen Prozesse begleiten, jemals die Gesetze wird finden können, nach denen die chemischen Kräfte wirken. Wir haben deshalb eine direktere Methode zur Bestimmung der Wirkungsweise dieser Kräfte zu finden gesucht, und wir glauben, in einer quantitativen Untersuchung über die gegenseitige Einwirkung der verschiedenen Stoffe einen Weg eingeschlagen zu haben, welcher am sichersten und natürlichsten zum Ziele führen wird.“ Das gesteckte Ziel ist, wie nicht bestritten werden soll, das einzig richtige; indessen muss es als fraglich erscheinen, ob die angestellten Versuche auch richtig ausgelegt und gedeutet sind. Die Forscher gehen mit Recht von der Anschauung aus, dass bei jedem Paar von einfachen chemischen Prozessen sich zwei Kräfte geltend machen, nämlich eine vereinigende und eine zersetzende oder eine agierende und eine reagierende, für deren Zusammenwirken ein quantitativer Ausdruck gefunden werden müsse. Dies Zusammenwirken wird nun von ihnen für den besonderen Fall des Gleichgewichtes eingehend untersucht, und auf Grund der Versuche sprechen sie, geleitet von der eben entwickelten Anschauung über den Mechanismus der chemischen Prozesse, folgende zwei Gesetze aus, nämlich das Gesetz von der Wirkung der Massen und das Gesetz von der Wirkung des Volums, aus welchen dann die Gleichgewichtsbedingungen für die im System wirkenden Kräfte hergeleitet werden.

Beide Gesetze werden von ihnen mechanisch nicht begründet, sondern ohne weiteres gesetzt und folgendermassen ausgesprochen: „Die Substitutionskraft ist unter im übrigen gleichen Verhältnissen direkt proportional dem Produkt der Massen, nachdem jede in eine bestimmte Potenz erhoben ist.“

Die entsprechende Formel lautet, wenn M und N die wirksamen Mengen und a und b Konstanten sind:

1. $$W = \alpha\,(M^a N^b).$$

„Wenn dieselben Massen der wirkenden Stoffe sich in verschiedenen Volumina befinden, so ist die Wirkung dieser Massen umgekehrt proportional dem Volum.“

Die entsprechende Formel lautet, wenn V und V^1 die Volumina sind:

2. $$W^1 = \alpha \left(\frac{M}{V}\right)^a \left(\frac{N}{V}\right)^b; \quad W^2 = \alpha \left(\frac{M}{V^1}\right)^a \left(\frac{N}{V^1}\right)^b.$$

Die beiden vorstehenden Gesetze von Gulgberg und Waage stellen ihrem innersten Kerne nach Kopien der beiden Bestandteile des Newton'schen Massenanziehungsgesetzes dar, nämlich das erste Gesetz die den Massen proportionale Wirkung nach einer gewissen Potenz, da bei den chemischen Vorgängen sich die reine Massenproportionalität nicht sinnfällig nachweisen liess, während das zweite Gesetz für den tiefblickenden Physiker das Abbild des räumlichen Massenwirkungsgesetzes Newton's ist und statt auf die durch die Radien dargestellten Entfernungen auf die dadurch bedingten Räume Bezug nimmt. Auch hierbei wird, da nach den zahlreichen Versuchen über die Dichtigkeitsänderungen der festen und flüssigen Stoffe die einfache Proportionalität des Volumens nicht zur Uebereinstimmung mit den Beobachtungen führt, das Volumen in eine bestimmte Potenz erhoben.

In beiden Fällen ist die Anlehnung an das Newton'sche Massenwirkungsgesetz allerdings äusserlich gewahrt, aber durchaus nicht eine innere Begründung für die potentielle Wirkungsweise gegeben noch auch die dem Volumen umgehrte Wirkung der Massen aus mechanischen Grundprinzipien abgeleitet worden. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass das auf das Zwischenvolumen sich beziehende räumliche Kraftbethätigungsgesetz, wie es bereits in Robert Mayer's Schriften (siehe S. 111 seiner Mechanik, 2. Auflage) ausgesprochen und in der Dynamik des Himmels benutzt und später von E. Dühring, van der Waals u. a. für die Spannung der Gase an der Hand der Beobachtungen thatsächlich

bestätigt worden ist, überhaupt nicht bekannt gewesen zu sein scheint, von der Ableitung dieses Gesetzes aus der von Newton gefundenen mit der Entfernung quadratischen Wirkungsweise ganz abgesehen. Die Arbeiten von Guldberg und Waage können daher nur als zur Hälfte rein mathematischer Art und zur anderen wichtigeren Hälfte rein experimenteller Art gelten. Die Ergebnisse des letzten Teils dieser Arbeiten sind innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Versuche unanfechtbar, während die mathematisch-analytische Entwickelung auf recht unsicherem Fundamente ruht und einer eingehenden Prüfung und Kritik bedürftig ist. Eine derartige Kritik schon hier geben zu wollen, dürfte über das Ziel der vorliegenden Arbeit hinausgehen, da ja hier zunächst an der Hand der von den beiden schwedischen Forschern angestellten zahlreichen Versuche das alte, mechanisch leicht verständliche chemische Massenwirkungsgesetz geprüft werden soll.

Zu diesem Zwecke sind diese Versuche, welche aus No. 104 von Ostwald's Klassikern entnommen sind, nach der oben angeführten allgemeinen Zustandsgleichung der Stoffe

$$V_n = V_0 (1 + \alpha - \beta n)^n \text{ bezw. } V_n = V_0 (1 - \alpha + \beta n)^n \text{ bezw. } V_n = V_1 \frac{1 - \alpha^n}{1 - \alpha}$$

umgerechnet und in den nachfolgenden Tabellen die theoretischen Ergebnisse mit den Beobachtungswerten zusammengestellt worden. Es bezeichnet t die Zeit oder die Dauer der Reaktion, n die Anzahl der Moleküle der ursprünglichen Stoffe, x die zersetzte Menge des unlöslichen Stoffes, y die unveränderte Menge desselben Stoffes in Prozenten, Q den Anfangswert des unlöslichen Stoffes in Grammen.

I. Einfluss der Zeit.

No.	Temperatur	Stoffe	+ Stunden	x %	y %	ber. x
1.	100°	$BaSO_4$ +	5,4	24,45	75,55	24,45
		K_2CO_3 +	23	26,5	73,36	27,39
		66,67 H_2O	36,4	27,4	73,0	27,4
2.	100°	$BaSO_4$ +	0,35	13,04	85,9	13,04
		K_2CO_3 +	0,73	18,3	81,3	19,2
		100 H_2O	1,5	18,9	81,1	22,9
			2,6	22,3	77,2	23,3
			5,0	23,4	76,6	23,6
			7,5	23,6	76,0	23,6
			9,3	23,3	76,2	23,6
			24	23,5	76,6	23,6
			48	23,5	76,2	23,6
			70	23,6	76,1	23,6
3.	100°	$BaSO_4$ +	1	8,5	89,7	8,5
		K_2CO_3 +	6,5	16,5	82,7	17,2
		500 H_2O	24	17,2	84,3	17,4
			40,6	—	81,8	17,4
			45,2	16,5	81,8	17,4
			68,0	16,95	—	17,4
			70	17,4	82,4	17,4
			117	—	82,4	—

No.	Temperatur	Stoffe	Tage	x %	y %	ber. x
4.	100°	$BaSO_4$ +	1	8,7	90,5	8,7
		K_2CO_3 +	2	11,1	89,02	12,1
		1000 H_2O	6,5	—	85,5	13,9
			24	12,7	86,24	14,2
			79	14,2	84,1	14,4
5.	100°	$BaCO_3$ +	0,667	37,7		31,8
		K_2SO_4 +	1	43,2		42,0
		100 H_2O	1	44,1	55,3	42,0
			1,1	41,8	56,6	42,0
			1,2	43,7	—	42,0
			2	50,7	46,2	59,5
			2,8	54,1	—	65,8
			3	54,4	46,4	66,8
			3,8	53,2	42,1	69,8
			4	58,0		69,8
			4	55,8	39,4	72,0
			8,5	61,1	37,6	72,0
			11	62,6	34,2	72,0
			16,1	65,7	34,1	72,0
			18,9	65,9	33,7	72,0
			25	66,5	29,4	72,0
			30	68,0	29,4	72,0
			46	70,2		72,0
			58,3	70,5	30,6	72,0
			72	72,1	27,9	72,0
6.	100°	$BaCO_3$ +	1	35,5	63,6	35,5
		K_2SO_4 +	3	52,3	47,6	61,6
		500 H_2O	9	60,1	39,4	69,9
			19	66,9	32,6	70
			46,6	66,9	29,2	70
			112,6	76,2	21,1	70
			255	73,8	25,8	70

No.	Temperatur	Stoffe	+ Stunden	x %	y %	ber. x
6.	100°	$BaCO_3$ +	255	72,4	27,0	70
		K_2SO_4 +	279	80,1	20,1	70
		500 H_2O	403	80,0	19,2	70
7.	100°	$BaCO_3$ +	1,8	36,8	60,9	35,7
		K_2SO_4 +	1,8	35,7	62,5	35,7
		1000 H_2O	5,6	54,0	44,5	60,3
			8,6	55,8	43,0	64,6
			21,2	66,3	31,3	66,3
			46,5	68,8	29,6	66,3
			Tage			
8.	15°	$BaSO_4$ +	0,44	5,1	94,9	4,2
		K_2CO_3 +	0,44	5,2	94,8	4,2
		500 H_2O	1	8,1	91,9	8,0
		a) $BaSO_4$,	2	13,3	86,7	12,0
		0,18 %	5	16,4	83,6	15,5
		Wasser ein-	6	16,9	83,1	15,8
		schliessend	10	17,9	82,1	16
			14,1	17,7	82,3	16
			17,2	17,7	82,3	16
			25	18,0	82,0	16
			28	20,3	79,7	16
			30	19,9	80,1	16
			45	19,1	80,9	16
		b) wasser-	2,6	6,2	93,8	6,0
		frei	6	8,9	91,1	10,6
			12.3	14,5	85,5	15,9
			35	16,2	83,8	16
			61	16,9	83,1	16
9.	3°	$BaSO_4$ +	3	2,0	98,0	2,0
		K_2CO_3 +	7,4	2,8	97,2	2,8
		100 H_2O	12,2	2,6	97,4	2,97
			17	2,9	97,1	2,99
			32,3	3,2	96,8	3
			36	3,2	96,8	3
			50	3,5	96,5	3
			410	4,1	95,9	3
			421	4,1	95,9	3
10.	3°	$BaCO_3$ +	0,36	39,4	—	40
		K_2SO_4 +	0,5	46,1		49,4
		100 H_2O	0,8	58,1		62,8
			0,9	62,2		65,8
			3	65,2		79,8
			5,2	73,3		80

No.	Temperatur	Stoffe	Tage	x %	y %	ber. y
10.	3°	$BaCO_3$ +	7,8	74,6		80
		K_2SO_4 +	10	84,3		80
		100 H_2O	12,3	81,4		80
			16	81,7		80
			20	85,1		80
			32	85,9		80
			40	88,6		80
			50	90,5		80
			60	91,2		80
			379	91,6		80
			400	92,9		80
			411	92,3		80
			Stunden			
11.	5°	$BaCO_3$ +	4	52,4		50
		5 K_2SO_4 +	8	61,7		72,2
		500 H_2O	21,8	78,0		89
			72,1	96,0		90
			171,3	97,0		90
			Tage			
18.	4°	$BaCO_3$ +	1,6	67,0		51,3
		Na_2SO_4 +	1,6	64,4		51,3
		500 H_2O	3	69,3		70
			5	78,4		80,3
			5,9	84,6		82,3
			14	84,2		84,97
			14	84,6		84,97
			30	90,7		85
			30	88,9		85
19.	4°	$BaCO_3$ +	0,96	88,5		88
		3 Na_2SO_4 +	0,96	91,7		88
		500 H_2O	2,025	94,7		94,5
			2,025	94,1		94,5
			5	95,0		95
			5	94,3		95
20.	4°	3 $BaCO_3$ +	0,96	74,4		75
		Na_2SO_4 +	0,96	74,9		75
		500 H_2O	2,025	82,7		86,97
			2,025	82,4		86,87
			5	87,9		87
			5	87,0		87

Besprechung der vorstehenden Tabellen soll demnächst zugleich mit derjenigen der Versuche über den Einfluss der Massen in einer besonderen Arbeit folgen.

ERWIDERUNG AN HERRN DR. WILHELM PFANHAUSER JUN.

(Antwort auf die »Entgegnung gegen Dr. A. Fischer«).

Herrn Dr. Pfanhauser möchte ich nur als Schlusswort erwidern, dass auch ich auf eine unsachliche Diskussion verzichte. Wer meine Arbeiten »Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Kupferbädern« in Heft 9 des VIII. Jahrg. d. Ztschrft. und »Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Messingbädern« in Heft 11 desselben Jahrganges durchgelesen hat, wird zugeben, dass Herr Dr. Pfanhauser in seiner »Entgegnung« in Heft 2 d. Jahrg. die unsachliche Diskussion eröffnet hat. Herr Dr. Pfanhauser setzt dieselbe auch in seiner neuesten »Engegnung« in Heft 4 d. Jahrg. noch fort; er wirft mir vor: »Herr Dr. Fischer ist eben noch immer der irrigen Ansicht, dass 14 g Na_2CO_3 und 20 g $NaHSO_3$ in der Weise auf einander reagieren, dass sich 24 g Na_2SO_3 bilden müssen und ein Ueberschuss von ca. 4 g Na_2CO_3 verbleibt.« Hätte Herr Dr. Pfanhauser meine Arbeit »Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Kupferbädern« aufmerksam gelesen, so hätte er meine Aeusserung dort finden müssen: »dass die Einwirkung der beiden Salze (Mononatriumsulfit und Dinatriumcarbonat) auf einander in der beträchtlichen Verdünnung, wie sie die Vorschrift verlangt, keine vollständige ist, sondern dass noch unverändertes Mononatriumsulfit vorhanden bleibt.«

Eine Diskussion, die auf so ungerechtfertigten Grundlagen sich aufbaut, ist im höchsten Grade — »unsachlich«.

Dr. Armin Fischer.

REFERATE.

Ueber elektrolytisches Beizen der Metalle. Von F. Loppé. (L'Electrochimie, VII. 1902.)

Gegenwärtig beizt man die metallischen Platten dadurch, dass man sie entweder in saure oder in alkalische Lösungen taucht. Für Eisen, Kupfer und die Legierungen des letzteren wendet man saure Lösungen an, für Aluminium und Zink jedoch alkalische Lösungen.

Diese Beizverfahren sind jedoch langwierig und teuer; die Lösung wird schwächer, und es ist sehr schwierig, das Metallsalz, wenn das Metall einen gewissen Wert hat, aus der Lösung wiederzugewinnen; endlich wirken die Bäder ätzend, was für das Metall sehr nachteilig und für die Arbeiter sehr gefährlich ist, und ferner ist es sehr schwierig, die flüssige Säure einzudampfen, wenn sie nicht mehr gebraucht werden kann.

Von den vielen zahlreichen Verfahren hat sich in der Praxis nur ein einziges in grösserem Massstabe, dasjenige von Cowper Coles, eingebürgert. Es wird zum Beizen der eisernen Kesselröhren angewendet, erfordert aber ebenfalls ein saures Bad.

Die Vereinigte Elektrizitäts-Aktiengesellschaft von Wien und Budapest hat sich ein Beizverfahren patentieren lassen, welches in Hinsicht auf Schnelligkeit wie auf Sparsamkeit bemerkenswerte Resultate ergiebt.

Dieses neue Verfahren ist für alle Metalle anwendbar; auch hat es den Vorteil, dass das Bad nicht schwächer wird. Ferner kann man das gelöste Metall, wo es sich der Mühe lohnt, leicht wiedergewinnen, und ausserdem kann die Lösung, welche neutral ist, ohne Nachteil eingedampft werden.

Der Elektrolyt ist ein Alkalisalz; die eine der Elektroden besteht aus dem zu beizenden Metall, die andere aus Kohle oder aus einem Metall, das nicht angegriffen wird. (Sie kann jedoch auch aus dem zu beizenden Metall bestehen.)

Bei Eisen, Kupfer oder Legierungen des letzteren wird das zu beizende Metall als Anode benutzt. Das sich auf der Anode bildende Metalloxyd wird durch das Alkalioxyd gefällt, so dass das Oxyd beständig gereinigt wird.

Zink und Aluminium dagegen werden als Kathode benutzt. Auf dieser bildet sich ein Alkalizinkat oder ein Alkalialuminat, so dass das Zink und das Aluminium als Oxyde gefällt werden.

Das Bad kann gleichzeitig zur Entfettung der metallischen Oberflächen dienen; in diesem Falle wird das Metall als Kathode angewendet, und die Lösung welche für den Durchgang des Stromes hergerichtet ist, löst das Fett auf.

Wenn man das Verfahren zum Beizen der Eisenplatten anwendet, welche zur Herstellung des Weissblechs dienen, verfährt man folgendermassen:

Als Elektrolyt nimmt man eine 20%ige Lösung von Natriumsulfat, wie es in den Fabriken hergestellt wird, während die Elektroden sämtlich aus dem zu beizenden Eisen bestehen.

Man lässt zuerst den Strom in einer Richtung fliessen, so dass die die Anoden bildenden Platten gebeizt werden, während diejenigen, welche die Kathoden bilden, entfettet werden. Hierauf werden die gebeizten Platten entfernt und durch neue ersetzt. Nun wird der Strom umgekehrt, so

dass die Platten, die während der vorhergehenden Operation entfettet wurden, nun gebeizt und die neu eingesetzten Platten entfettet werden. Ist die Operation beendet, so nimmt man die gebeizten Platten heraus, ersetzt sie durch neue und kehrt den Strom von neuem um. Der Prozess wird in dieser Weise fortgesetzt, so dass also die Platten zuerst entfettet und nachher gebeizt werden. Die Dauer des Prozesses hängt natürlich von der Intensität des Stromes ab. Bei einem Strom von 60 bis 120 Ampère pro qm der zu beizenden Platte dauert jeder Vorgang etwa eine halbe Stunde. Da jede Platte zwei Prozessen unterworfen wird, beträgt der Stromverbrauch 60 bis 120 Ampère pro qm Platte. Da ferner die mittlere Potentialdifferenz 4 Volt beträgt, beträgt der Verbrauch an Energie 240 bis 480 Wattstunden pro qm Platte, ist also sehr gering.

Die Platten werden in Rahmen aus Eisendraht eingebracht, die mit Blei umgeben sind und die von dem Elektrolyten nicht angegriffen werden. Die Rahmen haben eine innere Breite von 20 mm, und wird die Platte entweder durch eine im oberen Teil vorhandene Oeffnung oder von der Seite des Rahmens eingebracht. Da die Platte sich oft wirft, wird sie im Rahmen derart eingebracht, dass sie denselben an mehreren Punkten berührt, wodurch auch der elektrische Kontakt gesichert wird.

Die Rahmen werden parallel zu einander angeordnet und durch Holzstücke von einander isoliert. Andererseits sind die Rahmen paarweise mit einem Leiter verbunden, derart, dass die zwischenliegenden Rahmen die andere Elektrode bilden und mit einem zweiten Leiter in Verbindung stehen.

Die Kasten bestehen gewöhnlich aus Beton. Die Gesamtheit der Elektroden kann behufs Einsetzen von neuen Platten herausgenommen werden.

Beim Durchfluss des Stromes tritt eine starke Gasentwickelung auf, und die Lösung wird trübe. Die Flüssigkeit erwärmt sich, und es bilden sich schwarze oder rotbraune Flocken von Eisenhydroxyd, die sich am Boden des Gefässes absetzen oder an der Oberfläche schwimmen. Die Flüssigkeit wird mittels einer Pumpe in Zirkulation versetzt und in einen Reinigungsapparat übergeführt, aus welchem sie in das Gefäss zurückkehrt.

Die Potentialdifferenz beträgt pro Gefäss 4 Volt ungefähr; man kann bei höherer elektromotorischer Kraft mehrere Gefässe mit einander verbinden.

Dieses Verfahren ist in der grossen Eisenblechfabrik zu Teplitz in Böhmen versucht worden, wo nun auch die für den Grossbetrieb notwendigen Apparate aufgestellt worden sind.

—hl.

Die elektrolytische Fabrikation des Antimons.
Von J. Isart (L'Electricien, 17. V. 1902).

Zu den Metallen, welche einer Behandlung durch die Elektrolyse in der Elektro-Metallurgie noch nicht unterworfen wurden, gehört das Antimon.

Dieses Metall, das im Akkumulatorenbau zur Herstellung der Gitterplatten und als Zusatz zu Legierungen verwendet wird, gewinnt von Tag zu Tag an immer grösser werdender Wichtigkeit. Die billigste Kraftquelle zur Fabrikation des Antimons waren die natürlichen Wasserfälle in gebirgigen Gegenden, in deren Nähe sich Antimonerzlager befanden.

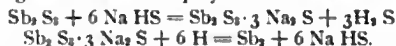
Von den Werken, welche sich mit der Fabrikation des Antimons befassen, sind unter anderen zu nennen: die Firma Siemens & Halske in Wien, in Banya (Ungarn), in Nakety (Neu-Caledonien), wo das natürliche Schwefelantimon in Ueberfluss vorhanden ist. Leider sind die Ergebnisse des letzten Werkes nicht bekannt.

Alle diese Werke arbeiten nach einem Verfahren, das auf folgendem Prinzip beruht: Lösung des Schwefelantimons in einem Schwefelalkali und Elektrolyse der Flüssigkeit. Im Grunde ist diese Methode nur die direkte Anwendung der bekannten elektrochemischen Analyse, und die einzelnen industriellen Verfahren unterscheiden sich nur durch die Art und Weise, in der die Bildung der Polyschwefelsalze in grossen Mengen verhindert werden.

Bei der Elektrolyse kommt es vor, dass das Molekül des Antimonglanzes $Sb_2 S_3$ geschieden wird: Sb_2 wandert nach der Kathode, der Schwefel dagegen nach der Anode. Dieser tritt, anstatt sich niederzuschlagen, mit dem Ueberschuss von Schwefelalkali in Verbindung und giebt mehr und mehr konzentrierte Polyschwefelverbindungen. Die grössere Dichtigkeit des neuen Bestandteils bewirkt eine vollkommene Ausbreitung in der Flüssigkeit, was man an der immer brauner werdenden Färbung des Bades erkennen kann. Alsdann tritt ein Moment ein, in welchem das niedergeschlagene Antimon sich wieder löst. Das Gleichgewicht kann alsdann gestört und das Metall von neuem gefällt werden nur durch eine Vergrösserung des Potentialunterschiedes; andererseits begreift man leicht, da der Grad der Vulkanisation eine Funktion der Masse des freigewordenen Metalles ist, dass von einem gewissen Punkte aus die Spannung beständig zunimmt und infolgedessen ein industrielles Verfahren unmöglich oder mindestens zu gefahrlich macht.

Siemens & Halske vermeiden diese Schwierigkeit, indem sie von NaHS ausgehen. Jedoch wird der Uebelstand nicht gänzlich beseitigt.

Nach Engelhardt indessen würde die Schwefelsäure auf den Antimonglanz als wirkliche Säure einwirken, wobei Schwefelwasserstoff frei wird, d. h. es werden dadurch die drei Schwefelatome unterdrückt, welche das Bad in der gewohnlichen Zeit polysulfurieren würden:

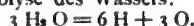


$$Sb_2 S_3 + 6\,Na\,HS = Sb_2 S_3 \cdot 3\,Na_2 S + 3 H_2 S$$
$$Sb_2 S_3 \cdot 3\,Na_2 S + 6\,H = Sb_2 + 6\,Na\,HS.$$

Die Elektrolyse würde also nur zur Zersetzung des Wassers und zur Transportierung der zur Fällung des Antimons auf der Kathode notwendigen Wasserstoffionen dienen.

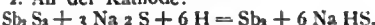
Dr. Wilhelm **Borchers** wendet das Natriummonosulfat an. Nach diesem sind die Reaktionen folgende:

1. Elektrolyse des Wassers:



$$3\,H_2O = 6\,H + 3\,O.$$

2. An der Kathode:



$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2S + 6\,H = Sb_2 + 6\,NaHS.$$

3. An der Anode:



$$6\,NaHS + 3\,O = 3\,H_2O + 3\,Na_2S_2.$$

Man kommt also zur angedeuteten Polysulfurierung.

Die einzige rationelle Operation würde also der reine und einfache Niederschlag des Schwefels an der Anode sein, was leicht zu erreichen ist. Man erschwert aber alsdann den guten Verlauf des Prozesses infolge der ungeheueren Vergrösserung des Widerstandes, der durch den Niederschlag entsteht und der theoretisch bis zur vollkommenen Isolation der positiven Elektrode führen würde.

Man muss also einen anderen absorbierenden Körper als Schwefelnatrium finden, der imstande ist, sich der Schwefelionen im Augenblicke ihrer Entstehung zu entledigen.

Verschiedene Versuche unter der Mitarbeiterschaft von Léon **Thomas** haben zu folgender Lösung des Problems geführt.

Der Antimonglanz wird durch Schwefelnatrium behandelt, das ihn als gewöhnlichen Sulfoantimonit auflöst. Zur Elektrolyse verwendet man einen Apparat mit Diaphragma; in die Kathodenzelle bringt man den gelösten Antimonglanz und in die Anodenzelle eine Lösung von Aetznatron. Das Ganze wird durch einen Zusatz von etwas Ammoniaksalz besser leitend gemacht.

Die auf ihre einfachste Form geführten Reaktionen können wie folgt ausgedrückt werden.

1. Auflösung des Antimonglanzes in normales Sulfoantimonit:



$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,SbS_3Na_3.$$

2. In der Kathodenzelle wird Sb_2 frei, das niedergeschlagen wird, und S_3, das durch das Diaphragma hindurchgeht. Das Schwefelnatrium wird regeneriert und von neuem gelöst:



$$2\,SbS_3Na_3 = Sb_2 + S_3 + 3\,Na_2S.$$

3. In der Anodenzelle findet die Elektrolyse des Wassers statt:



$$3\,H_2O = 6\,H + 3\,O.$$

Die Ionen des Schwefels, der in Gegenwart des Natrons und Wasserstoffes entsteht, geben zuerst Monosulfür:



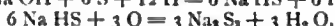
$$6\,NaOH + 3\,S + 6\,H = 3\,Na_2S + 6\,H_2O.$$

Hierauf Polysulfür auf gewöhnliche Art und Weise.

Je nach der Menge des Natrons kann in gleicher Weise sich Schwefelhydrat bilden, das bei Berührung mit dem Sauerstoff sofort ein Polysulfür giebt:



$$6\,NaOH + 6\,S + 12\,H = 6\,NaHS + 6\,H_2O$$



$$6\,NaHS + 3\,O = 3\,Na_2S_2 + 3\,H_2O.$$

Es folgt also, dass bei allen Methoden der Schwefel absorbiert wird, und man mit Hilfe des Diaphragmas die Sulfuration weit führen kann. In der Praxis wird man jedoch beim Monosulfür Na_2S stehen bleiben.

Dieses Verfahren wird in dem Werk von **Cassagnas** angewendet.

R.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen. — Eduard **Haag** in Halensee b. Berlin. — D. R. P. No. 125004.

Die Vorrichtung besteht aus einer trichterförmigen Zersetzungszelle, welche über einer schmelzflüssigen Kathode angeordnet ist. Dicht unter dem Anodenrost der Zelle ist eine durchlässige Einlage aus Glaswolle oder Asbest angebracht, welche das Aufsteigen und Verbrennen der im Kathodenspiegel abgeschiedenen Metallkügelchen an der Oberfläche des Elektrolyten verhindern soll.

Verfahren zur Darstellung von Carbiden. — Christian **Diesler** in Koblenz. — D. R. P. No. 125209.

Zum Zwecke, die Carbidbildung zu fördern, mithin mit einem geringeren Kraftverbrauch als bisher eine gleiche oder höhere Ausbeute an Carbid zu erzielen, wird das Verfahren unter Druck und bei Luftabschluss ausgeführt. Entweder evacuiert man das betreffende Gefäss und setzt es nachher unter Kohlensäuredruck, oder man verwendet kohlensaure Salze im Gemisch mit Kohle zum Zwecke, durch Abspaltung der Kohlensäure bei der Reaktion im geschlossenen Gefäss einen Gasdruck zu erhalten.

Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. — Georges Jean Adolphe **Griner** in Paris. — D. R. P. No. 125060.

Zur Ausführung des Verfahrens verwendet man zweckmässig eine Anode aus Mangancarbid. Bei dem Nachlassen bezw. Aufhören der Permanganatbildung wird durch Fortsetzung der Elektrolyse der Ueberschuss von Natronhydrat dadurch aus dem Anodenraum entfernt, dass man eine verdünnte Lösung von Aetznatron unmittelbar um den Anodenraum bezw. in dem Kathodenraum zirkulieren lässt, worauf das Natriumpermanganat aus der so vom Ueberschuss an Aetznatron befreiten Permanganatlösung einfach durch Eindampfen in gebrauchsfähiger fester Form gewonnen werden kann.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. — Dr. Albert R. **Frank** in Charlottenburg. — D. R. P. No. 125207.

Als Kathodenflüssigkeit werden derartig konzentrierte Lösungen der Bisulfite der alkalischen Erden und des Magnesiums angewendet, dass sich die entstandenen Hydrosulfite während der Elektrolyse in fester Form ausscheiden.

Sammlerelektroden. — Knickerbocker Trust Company in New-York. — D. R. P. No. 125306.

Die Elektrode besteht ausschliesslich aus wirksamer Masse ohne metallene Zwischenlagen und ist durch Formieren auf der einen Seite als positive, auf der andern Seite als negative Polelektrode ausgebildet.

Sammlerelektrode. — Knickerbocker Trust Company in New-York. — D. R. P. No. 125307. (Zusatz zum Patente No. 125306.)

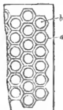


Fig. 40.

Die zweipolige Masseelektrode ist, um ihr grössere Festigkeit zu geben, aus kleineren Masseplatten *b* zusammengesetzt, die mit einem Rahmen *a* aus nicht leitendem Stoff versehen sind und keine metallene Zwischenlagen besitzen. Die Elektrode wird wie im Hauptpatent durch Formieren auf der einen Seite als positive auf der anderen Seite als negative Polelektrode hergestellt.

Verfahren zur Herstellung von Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzmitteln. — Dr. August Foelsing in Charlottenburg. — D. R. P. No. 125314.

Oele oder Fisch- und Robbentran werden unter Zusatz geringer Mengen Säure der elektrolytischen Oxydation durch einen Strom von niedriger Spannung, aber hoher Stromstärke bis zur vollständigen Erstarrung unterworfen.

Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen mit über einer schmelzflüssigen Metallkathode angeordneter trichterförmiger Zersetzungszelle. — Eduard Haag in Halensee bei Berlin. — D. R. P. No. 125337.

Um das Springen der Zersetzungszelle sowie das Erstarren des Elektrolyten und das hierbei eintretende Versetzen der Abflussöffnung der Zelle zu verhüten, wird die Zelle während der Elektrolyse mit einer Flüssigkeit von hohem Siedepunkte (z. B. Paraffin) umschlossen, welcher die Wärme zugeführt wird, und die ihrerseits eine allmähliche gleichmässige Erhitzung sowie Abkühlung des Behälters und des Elektrolyten bewirkt und während der Elektrolyse die Temperatur konstant erhält.

Verfahren zur Herstellung festhaftender glatter galvanischer Niederschläge. — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. No. 125404.

Der Bäderlange werden solche feste oder flüssige, einen chemischen Einfluss nicht ausübende Körper zugesetzt, welche geeignet sind, bei hinreichend starker Bewegung der Flüssigkeit durch Anstossen an die Kathoden die an denselben sich ansetzenden Wasserstoffbläschen zu beseitigen, sowie die Niederschläge zu glätten.

Elektrolyt für Aluminium-Kondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, Aktiengesellschaft in Berlin. — D. R. P. No. 125769.

Der Elektrolyt besteht aus einer wässerigen Lösung von Magnesiumbikarbonat oder Calciumbikarbonat.

Negative Polelektrode für galvanische Elemente aus Zink mit Zinkamalgamfüllung. — Wilhelm Erny in Halle a. S. — D. R. P. No. 125787.

Das Zinkamalgam füllt den Zwischenraum zwischen zwei mit einander verbundenen Zinkzylindern aus, von denen der der positiven Polelektrode zugewandte Zylinder aus einem Zinkdrahtgeflecht oder aus einem Zinkblech besteht, das mit Durchbrechungen versehen ist.

Verfahren zur Herstellung einer röhrenförmigen Elektrodenschutzvorrichtung. — Dr. Anton Nettl in Prag. — D. R. P. No. 125882.

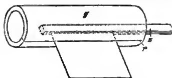


Fig. 41.

Eine an beiden Enden offene Röhre *g* aus chemisch indifferentem und nicht leitendem Material, etwa aus Glas, wird mit einem feinen Längsriss *r* versehen, der durch geeignete Spreizmittel wie etwa zwei in Wasser aufquellende Holzdorne *h* geöffnet wird. Zwischen den beiden Dornen ist eine Leiste *l* aus leicht schmelzbarem Metall eingezwängt, die dem Drucke der beiden Dorne widerstehen kann. Nun wird von dem einen Rohrende aus das in eine Kupferleitung *z* eingelötete Platinblech



Fig. 42.

in den Schlitz *r* so eingeschoben, dass die Zuleitung *z* im Inneren des Rohres, das Platinblech sich aussen befindet. Das Ganze wird darauf auf eine solche Temperatur gebracht, dass die Leiste *l* zum Schmelzen kommt. Die im Rohrmantel herrschende Spannung schliesst sofort den Riss *r*, das Platinblech festklemmend. Die Holzdorne *h* können leicht entfernt werden und der Riss *r* von innen mit einem entsprechenden Kitte überstrichen werden.

Giessform für Rippen-Sammlerplatten. — Dr. Lehmann & Mann in Berlin. — D. R. P. No. 126320.

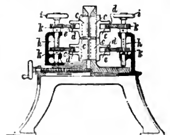


Fig. 43.

Die die Giessform bildenden zusammengehörigen Kernlamellengruppen *c* werden durch ein einziges Kurvenschuhgetriebe *i, k, h, c, d* folgeweise zurückgezogen, so dass die Rippenplatte leicht aus der Form genommen werden kann.

Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung verschieden starker galvanischer Niederschläge auf demselben Gegenstand. — William Y. Buck in Bristol, V. St. A. — D. R. P. No. 126053.

Die Gegenstände werden in bekannter Weise zwischen zwei Anoden aufgehängt, jedoch paarweise mit den weniger stark zu überziehenden Seiten gegen einander gekehrt angeordnet. Infolge des gegenseitigen Schutzes gegen die Stromwirkung wird so auf den einander zugekehrten Seiten ein schwächerer Niederschlag als auf den Aussenseiten erzielt.

Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — Josiah Wyckliffe Kynaston in Liverpool. — D. R. P. No. 126317.

Der Apparat ist dadurch gekennzeichnet, dass neben den Anoden mehrere horizontale Platten über einander angeordnet sind, die wie der Boden der Zelle eine dünne und weit ausgebreitete Schicht von Quecksilber tragen. Hierdurch wird ermöglicht, die Anoden mit einer Kathode von sehr grosser Oberfläche zu umgeben.

Elektrodenmasse für Stromsammler. — Reinhold Knöschke in Leipzig-Gohlis. — D. R. P. No. 126422.

Die wirksame Masse wird aus einem Gemisch von Bleioxyden und Bleischwamm, der mit Wasserstoff beladen ist, hergestellt. Der Bleischwamm wird aus einer Bleinitratlösung gewonnen und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um Reste der Salpetersäure aus dem Bleischwamm zu entfernen. Der Mischung können bekannte Bindemittel, sowie zur Erhöhung der Leitfähigkeit Graphit, Koks u. s. w. zugesetzt werden.

ALLGEMEINES.

V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie. Berlin 1903. Der V. Internationale Kongress für angewandte Chemie, der erste seiner Art auf deutschem Boden, wird in der Pfingstwoche des nächsten Jahres im Reichstagsgebäude zu Berlin abgehalten werden. Hervorragende Vertreter der deutschen Wissenschaft und Industrie sind zu einem Organisations-Komitee zusammengetreten, welches bereits eine Reihe von Sitzungen abgehalten und die Organisation des Berliner Kongresses im grossen Rahmen festgelegt hat. Ehrenpräsident des Kongresses ist Geheimer Rat Professor Dr. Cl. Winkler in Freiberg i. S., Präsident: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Otto N. Witt in Berlin, Schatzmeister: Dr. H. T. Böttinger, Mitglied des Hauses der Abgeordneten, Direktor der Elberfelder Farbenfabriken.

Der Kongress erregt schon jetzt das hohe Interesse der Reichs-, Staats- und städtischen Behörden. Dem grossen Komitee sind bereits beigetreten: der Herr Reichskanzler Graf von Bülow, die Herren Staatssekretäre von Posadowsky-Wehner, von Richthofen und von Thielmann, die Herren Minister Möller, von Rheinbaben und Dr. Studt, der Präsident des Deutschen Reichstages, Graf von Ballestrem, der Fürst von Donnersmarck, die Gesandten Graf von Lerchenfeld (Bayern), Freiherr von Varnbüler (Württemberg), Freiherr von Stengel (Sachsen-Meiningen), Dr. von Jagemann (Baden) und Dr. Klügmann (Hansastädte), Staatsminister von Gossler, Oberpräsident der Provinz Westpreussen, Oberbürgermeister Kirschner, ferner Vertreter des Herrenhauses und des Hauses der Abgeordneten sowie der Grossindustrie Deutschlands.

Vom Auslande wird die Entsendung offizieller Delegierten zum Berliner Kongress erbeten werden. Die Stadt Berlin bringt dem Kongress ein reges Interesse entgegen, welches in geeigneter Form zum Ausdruck gelangen wird.

In allen Kulturländern der Erde ist die Bildung von Organisations-Komitees teils geschehen, teils angeregt.

Der Kongress wird mit einem Begrüssungsabend am Dienstag den 2. Juni 1903 beginnen. Am Mittwoch den 3., Freitag den 5. und Montag den 8. Juni werden Plenarsitzungen abgehalten werden, für welche bereits Vorträge hervorragender Forscher zugesagt sind.

Die Spezialberatungen des Kongresses werden in folgenden 11 Sektionen stattfinden:

- Sektion I: Analytische Chemie. Apparate und Instrumente.
- Sektion II: Chemische Industrie der anorganischen Produkte.
- Sektion III: Metallurgie, Hüttenkunde und Explosivstoffe.
- Sektion IV: Chemische Industrie der organischen Produkte.
  - Subsektion A: Organische Präparate inklusive Teerprodukte.
  - Subsektion B: Farbstoffe und ihre Anwendung.
- Sektion V: Zuckerindustrie.
- Sektion VI: Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation.
- Sektion VII: Landwirtschaftliche Chemie.
- Sektion VIII: Hygiene. Medizinische und pharmazeutische Chemie. Nahrungsmittel.
- Sektion IX: Photochemie.
- Sektion X: Elektrochemie und physikalische Chemie.
- Sektion XI: Rechts- und wirtschaftliche Fragen in Verbindung mit der chemischen Industrie.

Der Verein Deutscher Chemiker, die Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie und der Verein Deutscher Zuckertechniker haben bereits beschlossen, ihre nächstjährigen Hauptversammlungen an den Internationalen Kongress zu Berlin anzugliedern.

Dass ein rühriges Lokalkomitee dafür Sorge tragen wird, den Besuchern der im Pfingstgewande prangenden Reichshauptstadt den Aufenthalt daselbst auch durch gesellige Veranstaltungen aller Art zu einem erfreulichen zu machen, bedarf kaum der Erwähnung.

Die Versendung der Einladungen zu dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903, soll im Spätherbst dieses Jahres erfolgen. Der Teilnehmerbeitrag ist auf 20 Mark festgesetzt.

Anfragen und Mitteilungen sind an das Bureau des Kongresses, Charlottenburg, Marchstrasse 21, zu richten, in welchem Herr Dr. G. Pulvermacher als wissenschaftlicher Sekretär fungiert.

Ein internationaler Elektrizitätspreis. Die Kommission für den im Jahre 1898 von dem ausführenden Komitee der damaligen italienischen Ausstellung in Turin, der dortigen Handelskammer und der königlichen Akademie der Wissenschaften gestifteten Preis Galileo Ferraris hat, wie wir der Zeitschrift »La Natura« entnehmen, beschlossen, den internationalen Wettbewerb um den genannten Preis zu erneuern, und zwar für den September dieses Jahres, wo in Turin ein Denkmal des berühmten Forschers enthüllt werden wird. Der Preis besteht in 15000 Lire, zuzüglich der Zinsen seit seinem Stiftungsjahre, und ist dem Urheber einer Erfindung zuzuerkennen, welche in den industriellen Anwendungen der Elektrizität einen markanten Fortschritt darstellt. Den Preisbewerbern ist es freigestellt, Abhandlungen, Zeichnungen, Maschinen oder Apparate, die auf ihre Erfindung Bezug haben, der Jury einzusenden. Die Schiedsrichter, welche von dem Komitee ernannt werden, sollen in den Stand gesetzt werden, die angebotenen Erfindungen etc. auch praktisch auf ihren technischen Wert zu prüfen. Endtermin für die Einsendungen ist der 15. September 1902 und die Adresse: Secretariat de la commission pour le prix Galileo Ferraris, près le Comité Administratif de la Ire Exposition Internationale d'Art décoratif moderne 1902, Turin, via Ospedale 28.

Einheitliche Bezeichnung elektrischer Grössen. Die Frage einer einheitlichen Bezeichnungsweise ist für die Fachlitteratur der ganzen Welt von so hohem Werte, dass man den Versuch der Einführung einer solchen für die in der Elektrotechnik vorkommenden Grössen nur mit Freuden begrüssen kann. Wir beglückwünschen den Elektrotechnischen Verein in Berlin, dass er die schon wiederholt aufgetauchten diesbezüglichen Bestrebungen neuerdings aufgegriffen und zur Ausarbeitung eines geeigneten Vorschlages ein Komitee eingesetzt hat. Dieses Komitee hat vorläufig einen Entwurf ausgearbeitet und denselben der allgemeinen Beurteilung übergeben, damit auf Grund dieses Entwurfes oder etwaiger Gegenvorschläge eine allgemein gültige Einigung zustande kommen könnte. Der »Elektrotechnische Verein zu Wien« hatte von diesen Bestrebungen schon vor Veröffentlichung des ersten Entwurfes Kenntnis und hat beschlossen, diese Bestrebungen nach Möglichkeit zu fördern und für die auch in Oesterreich durchzusetzende allgemeine Annahme der zu beschliessenden Bezeichnungen thunlichst Sorge zu tragen. Wir bringen daher nachstehend den ersten Entwurf zur Kenntnis unserer Leser. Voraussichtlich werden im Herbst dieses Jahres die neuerlichen Beratungen des hierfür von dem Elektrotechnischen Vereine in Berlin eingesetzten Komitees beginnen.

Vorschlag zu einheitlicher Bezeichnung der in den Formeln am häufigsten vorkommenden Grössen.

No.	Grösse oder Eigenschaft	Zeichen
	1. Grundmaasse.	
1	Länge	L, l
2	Masse	M, m
3	Zeit	T, t
	2. Zahlen, geometrische und mechanische Grössen.	
4	Windungszahl	N
5	Fläche, Oberfläche	S, s
6	Radius	R, r
7	Raum, Volumen	V
8	Winkel, Bogen	$\alpha, \beta \ldots$
9	Geschwindigkeit	v
10	Drehzahl	d
11	Wechselgeschwindigkeit, Frequenz	n
12	Beschleunigung	a
13	Kraft	F, f
14	Arbeit	A
15	Leistung	P
16	Wirkungsgrad	k
17	Druck, Spannung	p
18	Trägheitsmoment	K
19	Dreh- u. stat. Moment	D
20	Dichte, spec. Gewicht	δ
	3. Wärme- und Lichtgrössen.	
21	Temperatur	$\mathfrak{T}$, t*)
22	Wärmemenge	$\mathfrak{Q}$
23	Wärmeausdehnungskoëffizient	α
24	Lichtstärke**)	J
25	Lichtstrom	Φ
26	Beleuchtung	E
27	Flächenhelle	e
28	Lichtabgabe	Q
	4. Magnetische Grössen.	
29	magnetische Menge	$\mathfrak{m}$
30	magn. Moment	$\mathfrak{M}$
31	Magnetisierungsstärke	$\mathfrak{J}$
32	magnet. Kraft, magnet. Feldstärke	$\mathfrak{H}$
33	magnetische Induktion	$\mathfrak{B}$
34	magnetisierende oder magnetomotor. Kraft	$\mathfrak{F}$
35	Menge der Kraftlinien	$\mathfrak{Z}, \mathfrak{z}$
36	magnet. Widerstand	$\mathfrak{W}$
37	magnet. Durchlässigkeit, Permeabilität	μ
38	magnet. Aufnahmevermögen, Susceptibilität	$\varkappa$
39	Koëffizient d. magnet. Hysterese	η
	5. Elektrische Grössen.	
40	Elektromotor. Kraft	E, e
41	Potentialdifferenz	U, u
42	Widerstand	W, w
43	Stromstärke	J, i
44	Elektrizitätsmenge	Q, q
45	Kapazität	C, c
46	Selbstinduktionskoëffizient	L_s
47	Koëffizient der gegenseitigen Induktion	L_m
48	spez. Widerstand	ρ
49	spez. Leitungsvermögen	γ
50	Dielektrizitätskonstante	ϑ
51	elektrochemisches Aequivalent	α
52	Wirbelstromkonstante	β
53	Elektrische Arbeit und Leistung werden wie mechanische Arbeit und Leistung bezeichnet.	

*) $\mathfrak{T}$ für die absolute, t für die vom Eispunkt zu rechnende Temperatur.

**) Die Lichtgrössen sind durch Beschluss des Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Deutscher Elektrotechniker und des Deutschen Vereins der Gas- und Wasserfachmänner festgesetzt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Blaschke. Wörterbuch der Elektrotechnik. II. Teil. Französisch, deutsch, englisch. Leipzig 1902. Verlag von S. Hirsel. Preis M. 5,—.

Indem wir auf unsere frühere Besprechung von Teil I hinweisen, geben wir unseren Lesern von dem Erscheinen des zweiten Teiles dieses ausgezeichnet bearbeiteten Wörterbuches Kenntnis.

Geriel, Prof. Dr. Hans. Ueber die Anwendung der Lehre von den Gasionen auf die Erscheinungen der atmosphären Elektrizität. Braunschweig 1901. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis M. —,60.

Benischke, Dr. Gustav. Elektrotechnik in Einzeldarstellung. Braunschweig, Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Heft 1. Die Schutzvorrichtungen der Starkstromtechnik gegen atmosphärische Entladungen. Preis M. 1,20, geb. M. 1,60. Heft 2. Der Parallelbetrieb von Wechselstrommaschinen. Preis M. 1,20, geb. M. 1,60.

Liesegang, Dr. Paul E. Der Kohle-Druck. (Mit Ergänzungen von Dr. Ed. Liesegang.) 12. durchgesehene Auflage. Mit 24 Abbildungen. Leipzig 1902. Ed. Liesegangs Verlag (Rud. Helm). Preis M. 2,50.

Victor, Ernst, dipl. Ingenieur. **Die Cyankalium-Laugung von Golderzen.** (James Park's »Cyanide Process of Gold-Extraction«.) Autorisierte Ausgabe. Mit Titelbild, 14 Tafeln und 15 Abbildungen. Wien, A. Hartleben's Verlag. Preis geh. M. 5,—, geb. M. 5,80.

Wie der Verfasser in dem Vorwort sagt, ist das Buch ein Lehrbuch für Studierende, Hüttenchemiker und Werkmeister. Für diese war ein Werk über Cyankaliumlaugung eine dringende Notwendigkeit, da in den deutschen Lehrbüchern über Metallurgie dieses wichtige Gebiet nur flüchtig gestreift wird, ohne eine genaue Beschreibung des Verfahrens zu geben. Diesem Bedürfnis will das vorliegende Buch abhelfen, das in seinem ersten Teile auf die Theorie, analytischen Methoden und Laboratoriumsversuche ausführlich eingeht, sodann die Apparatur der Laugung, den Zinkfällungs- und Siemens & Halske-Prozess eingehend beschreibt und zum Schluss Schilderungen von Cyankaliumlaugereien in allen Erdteilen liefert.

Andés, Louis Edgar. Blattmetalle, Bronzen und Metallpapiere, deren Herstellung und Anwendung. Mit 50 Abbildungen. Wien, A. Hartleben's Verlag. Preis geh. M. 5,—, geb. M. 5,80.

In dem uns vorliegenden Buche hat der Verfasser ein Compendium der Blattmetall- und Bronzefarbenfabrikation und deren Anwendung geschaffen, welches in jeder Hinsicht den Hersteller dieser so wichtigen und vielverbreiteten Produkte, wie auch den Verbraucher derselben befriedigen wird. Eine kurze Einleitung giebt die allgemeinen Verhältnisse dieses Fabrikationszweiges in gedrängter Form, ihre Bedeutung und an dieselbe schliesst sich die ebenfalls nur in Kürze und soweit es notwendig ist gegebene Beschreibung der Rohmetalle und ihre Prüfung. Die technischen Ausführungen über die Fabrikation des Blattmetalles und der Bronzefarben lassen nichts zu wünschen übrig und sind bei denselben auch die jüngsten Fortschritte mit in Betracht gezogen. Die Abschnitte über die bronzeartigen Substanzen, die gewissermassen einen Ersatz bilden, die Fabrikation von Artikeln aus Bronzepulvern, die Herstellung der Metallpapiere, die Goldleisten und die ausführlichen Anleitungen über die Anwendung von Blattmetallen und Bronzefarben, sowie die den Schluss bildenden Bronzemaschinen sind von bohem Interesse, so dass das Buch, welches die einzige Schrift ist, die diesen Industriezweig behandelt, allseits mit Nutzen und Befriedigung gelesen werden wird.

GESCHÄFTLICHES.

Aachen. Die deutschen Elektrizitätswerke zu Aachen von Garbe, Lahmeyer & Co., Aktiengesellschaft, versenden soeben einen sehr ausführlichen Katalog über ihre Gleichstromdynamos und Gleichstrommotoren. Erstere werden in Grössen von 110, 220, 440, 550 Volt gebaut, bei denen die zwischenliegenden höheren Spannungen von 120, 125, 240, 245, 480 und 500 Volt durch einfache Tourenerhöhung erreicht werden. Zum Laden von Akkumulatorenbatterieen führt die Firma Dynamos für Doppelspannung von 110 bis 600 Volt aus. Die Fabrikation umfasst ferner die Herstellung von Dynamomaschinen und Motoren für Wechselstrom und Drehstrom, sowie von Transformatoren für beide letzteren Arten des elektrischen Stromes. Ausserdem liefert die Firma Motoren in jeder gewünschten Ausführung und Spannung für direkten Zusammenbau mit Spezialmaschinen, wie Drehbänke, Bohrwerke, Fräs- und Hobel-, Schleifmaschinen, Centrifugen und verwandte Apparate, Kolbenpumpen, Centrifugalpumpen, Ventilatoren, Aufzüge, Spills, Walzwerke, Krahne, Brauereimaschinen, kurzum für Maschinen in allen nur denkbaren Betrieben. Der Weltruf der Firma, die sich seit 1886 mit der speziellen Konstruktion und Fabrikation von Dynamomaschinen und Elektromotoren befasst, bürgt für eine solide und gute Ausführung der Maschinen. Interessenten seien daher auf den neu erschienenen Katalog besonders aufmerksam gemacht.

Von dem Ansehen der deutschen Industrie im Auslande zeugt der Umstand, dass der Firma **Siemens & Halske,** Akt.-Ges., für St. Petersburg soeben ein Auftrag auf 6000 Flügelrad-Wassermesser erteilt wurde. Die Lieferung muss Ende Juli beginnen und im September bereits die Höhe von 3000 Stück erreicht haben. Die Bedingung einer so beschleunigten Herstellung setzt ein ganz besonderes Vertrauen in die Leistungsfähigkeit der beauftragten Firma auf diesem Spezialgebiete voraus. Siemens & Halske, Akt.-Ges., war die erste Fabrik, welche 1858 in Deutschland Wassermesser herstellte und einführte, und hat die Fabrikation solcher Apparate beibehalten, obwohl sie nicht in den Rahmen der elektrotechnischen Industrie gehört.

Die **Maschinen- und Armaturen-Fabrik vorm. Klein, Schanzlin und Becker** in Frankenthal (Rheinpfalz) sendet uns ein Verzeichnis der bei ihr auf Lager und in Arbeit befindlichen Wasser- und Luftpumpen, das von der Leistungsfähigkeit der Firma Zeugnis ablegt. Interessenten steht dieselbe auf Anfragen gerne zur Verfügung.

Die **Aktien-Gesellschaft Mix & Genest, Telephon- und Telegraphen-Werke, Berlin W,** hat kürzlich eine Schrift herausgegeben, welche in Gestalt eines illustrierten Führers durch ihre Etablissements und ihre Fabrikation einen vortrefflichen Ueber-

blick über alles gewährt, was auf dem Gebiete der Schwachstromtechnik von allgemeinem Interesse ist.

Bei dem weiten Felde, über welches sich die Schwachstromtechnik verbreitet hat, ist es natürlich, dass sich die Fabrikation immer mehr Spezialzwecken zuwendet, sei es auf den Gebieten der Haustelegraphie, der Telephonie, der Einrichtung von Vermittelungsämtern oder Postnebenstellen, sei es hinsichtlich der Schaffung von Feuermeldeanlagen, Blitzableitern, Wasserstandsfernmeldern, Wächterkontrollapparaten u. s. w., wie sie dem heutigen hohen Entwickelungsstande der Technik entsprechen. Hierfür hat sich die genannte Aktiengesellschaft die dankenswerte Aufgabe gestellt, die vorhandenen Spezialkonstruktionen stetig durch Schaffung neuer Modelle und neuer Anwendungsformen zu erweitern und zu vervollkommnen.

Für diese Bestrebungen ist die offizielle Anerkennung nicht ausgeblieben, indem der Gesellschaft kürzlich für gewerbliche Leistungen die Königlich Preussische Staatsmedaille verliehen worden ist.

Da diese Schrift eine geschmackvolle and gediegene Ausstattung erhalten hat, wird sie nicht allein für den ausgedehnten Kundenkreis der Firma, sondern vielmehr für jeden Freund und Interessenten unserer heimischen Schwachstromtechnik von bleibendem Werte sein.

Ein Verein zur Wahrung gemeinsamer Wirtschaftsinteressen der deutschen Elektrotechnik, mit dem Sitze in Berlin, hat sich kürzlich zu dem im Namen bezeichneten Zwecke gebildet und die Herren Kommerzienrat Adt in Ensheim, Direktor Adolf Haeffner in Frankfurt a. M. und Kommerzienrat G. Victor Lynen in Stolberg in das geschäftsführende Präsidium gewählt, während die Geschäftsführung in den Händen des Herrn Syndikus Dr. R. Bürner in Berlin ruht.

Das **Technikum Mittweida,** ein unter Staatsaufsicht stehendes höheres technisches Institut zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren, Technikern und Werkmeistern, zählte im verflossenen 35. Schuljahre 3567 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik ist in den letzten Jahren erheblich erweitert und wird durch die reichhaltigen Sammlungen, Laboratorien, Werkstätten und Maschinenanlagen (Maschinenbau-Laboratium) usw. sehr wirksam unterstützt. Das Wintersemester beginnt am 14. Oktober, und es finden die Aufnahmen für den am 23. September beginnenden unentgeltlichen Vorunterricht von Anfang September an wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Königreich Sachsen) abgegeben. In den mit der Anstalt verbundenen ca. 3000 qm Grundfläche umfassenden Lehr-Fabrikwerkstätten finden Volontäre zur praktischen Ausbildung Aufnahme. Das Technikum Mittweida erhielt anlässlich der Sächs.-Thür. Industrie- und Gewerbe-Ausstellung zu Leipzig die höchste Auszeichnung, die Königl. Sächs. Staatsmedaille, »für hervorragende Leistungen im technischen Unterrichtswesen«.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21f. B. 29 557. Bogenlicht-Elektroden für freie Lichtbögen. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21b. R. 15 768. Galvanisches Element, bei welchem das Hinüberwandern des Metalles der Depolarisationslösung zur negativen Polelektrode durch eine metallhaltige Zwischenwand verhindert wird. Josef Rieder, Leipzig, Ranitsche Gasse 11.

Kl. 21f. G. 16 789. Elektrische Lampe, bei welcher Gase oder Dämpfe von Quecksilber oder ähnlichen Substanzen zum Leuchten gelangen. General Electric Company, Schenectady, New York.

Kl. 48a. L. 16 600. Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen durch Kontakt. Dr. G. Langbein & Co, Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 12i. C. 9772. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten. Pierre Lederlin, Chedde, Frankr.

Kl. 21a. K. 22 466. Verfahren zur Fernübertragung von Photographien. Dr. Arthur Korn, München, Hohenzollernstr. 1a.

Kl. 21f. S. 15 483. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus den Carbiden der seltenen Erden. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21h. Sch. 17 974. Elektrischer Löt- und Schweissapparat. W. Schuen, Aachen, Templergraben 18.

Kl. 21c. E. 8046. Elektrischer Widerstand. The Electric Controller & Supply Company, Cleveland.

Kl. 21f. A. 8766. Elektrische Bogenlampe mit zwei Lichtbögen zwischen drei Elektroden. Lorens Sigfrid Anderson, Stockholm.

Kl. 21c. E. 8039. Verfahren zur Herstellung von Isoliermaterial für elektrotechnische Zwecke. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21h. G. 15 876. Verfahren und Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade; Zus. z. Pat. 130 947. Joseph Girlot, Junnet, Belg.

Kl. 21b. E. 7654. Sammlerelektrode, bei welcher in den grösseren Durchbrechungen einer metallenen Tragplatte mit wirksamer Masse gefüllte Behälter aus Metall durch Stauchung festgepresst sind. Thomas Alva Edison, Llewellyn, V. St. A.

Kl. 21g. G. 16 796. Röntgen-Röhre mit unschmelzbaren Elektroden. Dr. Th. Guilloz, Nancy.

Kl. 40a. T. 7722. Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischem Kupfer. Luis de Torrès y Quevedo, Santander, Span.

Kl. 40a. T. 8030. Verfahren zur Bearbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. Luis de Torrès y Quevedo, Santander, Span.

Kl. 21c. S. 15 884. Flüssigkeitsanlasser für Elektromotoren. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21h. V. 4338. Elektrode für elektrische Oefen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Ueberzuge. Otto Vogel, Berlin, Nürnbergerstr. 61.

Kl. 48a. W. 16 691. Anodenbürste mit Behälter für den Elektrolyten zum Ueberziehen von zylindrischen oder röhrenförmigen Gegenständen. James Andrew Wilson, Putney, Engl.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. Heft 6. September 1902.

ELEKTROLYTISCHE SEKUNDÄRREAKTIONEN.

Von Prof. *Joseph W. Richards.*

Das Verständnis der Sekundärreaktionen erfordert bedeutende chemische Kenntnisse; und zwar muss das Studium derselben in erster Linie von der chemischen Seite angefasst werden, darauf erst muss ein Studium der elektrischen Erscheinungen folgen.

Auf diesem Gebiete ist noch sehr vieles unbekannt. Einige der bekanntesten Erscheinungen werden verschieden erklärt. Viele dieser Erscheinungen werden von den einen als sekundäre, von den andern als primäre klassifiziert und umgekehrt.

Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit soll einige der Gesetze der primären Elektrolyse und sekundären Reaktionen festlegen, eine Klassifikation der letzteren vornehmen und einige Beispiele erläutern.

Unter Anwendung von Faradays Bezeichnungen will ich folgende Definitionen aufstellen:

Primäre Elektrolyse ist diejenige Wirkung des Stromes, welche die Ionen nach den Elektroden leitet und dieselben als Ionen an den Elektroden freimacht.

Sekundäre Reaktionen sind Reaktionen der Ionen auf sich selbst, die Elektroden oder den Elektrolyten, wobei andere Substanzen als die Ionen an den Elektroden entstehen.

Der Grad, in welchem die primäre Elektrolyse stattfindet, ist bei der Lösung von dem Grade der Diffusion in den Solventen der zersetzten Substanz abhängig. Der Grad, bis zu welchem die Sekundärreaktionen auf den Elektrolyten auftreten, ist in ähnlicher Weise abhängig von dem Grade der Diffusion der sekundären Produkte in die Lösung.

Die während der Elektrolyse verrichtete Arbeit ist zweierlei Art: 1. die zur Ueberwindung des Ohm-Widerstandes nötige Arbeit und 2. die Arbeit, welche als chemische Energie latent gemacht wird. Zu dieser kann die der Peltier-Wirkung gleichkommende Arbeit hinzugefügt werden; doch ist diese letztere im allgemeinen so klein und in einer so geringen Anzahl von Fällen genau bekannt, dass ich sie aus der folgenden Betrachtung ausgeschlossen habe.

Wenn R_e der Ohm-Widerstand des Elektrolyten, d. h. der Widerstand des Elektrolyten gemessen bei Wechselstrom, und V_e die zur Ueberwindung dieses Widerstandes nötige Spannung bei einer Stromstärke von A Ampère, ist, so ist

$$V_e = R_e \times A.$$

Wenn V_d die Spannung ist, welche zur Erzeugung der Energie nötig ist, die als chemische Energie latent gemacht ist, so ist die totale Spannung

$$V = V_c + V_d = (R_c \times A) + V_d,$$

und die Totalenergie$_a$ in Watt ausgedrückt, ist:

$$W = V \times A,$$

worin $V_c \times A$ als Wärme im Elektrolyten auftritt und $V_d \times A$ als chemische Energie latent gemacht ist.

Die Energie, welche als chemische Energie latent ist, schliesst nicht nur die für die primäre Elektrolyse verbrauchte chemische Energie in sich, sondern auch die für die sekundären Reaktionen verwendete. Die erstere, für die primäre Elektrolyse verbrauchte, ist positiv für exothermische Bestandteile, und kann negativ sein, wenn endothermische Bestandteile niedergeschlagen werden.

Die Energie der sekundären Reaktionen, d. h. ihre algebraische Summe, ist gewöhnlich positiv, und unterstützt daher gewöhnlich den Strom, anstatt Energie zu verbrauchen; in einigen wenigen Fällen ist diese Energie negativ, indem sie Wärme aufnimmt, und in diesen Fällen muss der Strom das Deficit decken.

Die erste Bedingung ist die, dass die Energie der sekundären Reaktionen einen integrierenden Teil der Energie des Stromes bildet und sie muss ebenso genau berechnet werden wie die für den primären Niederschlag des Elektrolyten erforderliche Energie.

Die totale chemische Arbeit des Stromes wird durch diejenige dargestellt, welche erforderlich ist, um die Ingredientien des Elektrolyten in die Substanzen zu zerlegen, welche an den Elektroden entstehen, gleichgültig ob primären oder sekundären Ursprungs.

Experimentelle Bestimmung von V_c und V_d. Diese wichtigen Faktoren können leicht während der Elektrolyse annähernd bestimmt werden.

Der erstere Ausdruck varriiert direkt mit der Anzahl der durchfliessenden Ampère; wogegen der letztere von der Stromstärke unabhängig ist.

Wenn wir daher zwei Werte der totalen Spannung nehmen, V und V^1, mit verschiedenen Stromstärken, A und A^1, so bezeichnet R_c die Spannungsdifferenz dividiert durch die Ampèredifferenz. Es ist also:

$$V = V_c + V_d \text{ bei } A \text{ Ampère}$$
$$V^1 = V_c^1 + V_d \text{ » } A^1 \text{ »}$$
$$\frac{V^1 - V}{A_1 - A} = R_c = \frac{V_c}{A} = \frac{V_c^1}{A^1}$$

Daher $V_c = R_c A$ oder $V_c^1 = R_c A^1$ und $V_d = V - V_c$ oder $V_d = V^1 - V_c^1$

Der letztere Ausdruck für V_d kann also experimentell beobachtet werden durch Unterbrechen des Stromes und durch Ablesen der rückwirkenden elektromotorischen Kraft. Er fällt gewöhnlich sehr rasch und ist daher auf diesem Wege schwer zu erhalten. Am besten wird er bei Akkumulatoren beobachtet.

Berechnung von V_c und V_d. Wenn man den specifischen Widerstand des Elektrolyten in Ohm kennt, kann man R_c aus der Form der Elektroden und ihres seitlichen Abstandes berechnen. Ist R der specifische Widerstand, so ist:

$$R_c = \frac{R \times \text{Entfernung in cm}}{\text{Fläche in qcm.}}$$ und in jedem Falle ist

$$V_c = R_c \times A.$$

Subtrahiert man V_c von der totalen Spannung V, so erhält man V_d.

In fast allen Elektrolyten fällt R_c und infolgedessen auch V_c bei Erhöhung der Temperatur und zunehmender Stärke der Lösung.

Der Spannungsverlust, der während der chemischen Arbeit eintritt, kann berechnet werden, wenn alle vorkommenden chemischen Veränderungen bekannt sind und deren Wärmewert aus thermochemischen Tabellen entnommen werden kann.

Für eine einfache Reaktion, z. B. die Zersetzung von geschmolzenem Aetznatron $NaOH$ in geschmolzenes Na und gasförmigen H an der Kathode und O an der Anode, wird es genügen, wenn man die Wärme der Kombination des geschmolzenen Na, gasförmigen H und O zu geschmolzenem $NaOH$ etwa bei 216° C. kennt. Wenn dies in den Tabellen gegeben ist oder aus den in den Tabellen enthaltenen Werten berechnet werden kann, so ist die Wärmeenergie Q, welche für ein chemisches Aequivalent des freigewordenen Sauerstoffes geliefert wird,

$$\frac{Q}{2}$$

und die bei der Zersetzung verbrauchte Spannung beträgt

$$V_d = \frac{Q}{2 \times 23040}$$

Im allgemeinen, wenn Q die Wärme der Veränderung der Endprodukte zu ihrem Zustande im Elektrolyten bedeutet, ausgedrückt pro jedes chemische Aequivalent des frei gewordenen Sauerstoffes, wird dann

$$V_d = \frac{Q_1}{23040}$$

Man sollte stets bedenken, dass Q_1 und infolgedessen V_d nur für die Bestandteile und Produkte in gewissen bestimmten physikalischen Zuständen bei einer gegebenen Temperatur (gewöhnlich 15° C.) und bei normalem atmosphärischem Druck bestimmt werde.

Z. B. wenn H_2 und O bei normaler Temperatur und Druck zur Flüssigkeit H_2O sich vereinigen, wobei 69000 Kal. entwickelt werden, dann ist:

$$V_d = \frac{69000}{2 \times 23040} = 1{,}50 \text{ Volt.}$$

Jedoch wurden H_2 und O bei normalem Druck, aber bei 10 Atm. Druck 69000 Kal. entwickeln plus der Arbeit, welche zum Zusammendrücken verrichtet wurde, welche 2,437 Cal. beträgt.

Mithin ist:

$$V_d = \frac{69000 + 1{,}261}{2 \times 23040} = 1{,}53 \text{ Volt.}$$

Mit anderen Worten: um Wasser bei 15° und normalem Druck in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, muss $V_d = 1{,}50$ sein; dieselbe Grösse wurde jedoch bei 10 Atm. Druck 1,53 Volt betragen. Bei 1000 Atm. würde die Zahl 1,68 Volt sein, während sie unter der Luftpumpe bei 13 mm Druck auf 1,48 Volt sinkt.

Bezüglich der Temperatur ist die obige Zahl 69000 zulässig nur für die Temperatur 15° und für die Gase bei normalem Druck, welche sich bei jener Temperatur zu flüssigem Wasser vereinigen. Die Wärme der Kombination bei etwa 65° ist verschieden. Sie wird erhalten, indem man zu 69000 die Wärme hinzuaddiert, welche notwendig ist, um H_2 und O bei konstantem Druck auf 65° zu erwärmen, und diejenige Wärme subtrahiert, die von H_2O bei Sinken der Temperatur von 65° auf 15° abgegeben wird.

Diese Beträge wurden folgende sein:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Wärmezunahme von } H_2 : (65-15) \times 6{,}82 = 341{,}0 \\ \quad\text{,,} \qquad\quad \text{,,} \quad O : (65-15) \times 3{,}41 = 170{,}5 \end{array}\right\} 511{,}4$$
$$\text{Wärmeabgabe von } H_2O \ (65-15) \times 18{,}3 = 915$$

woraus die Wärme der Kombination bei

$$65° = 69000 + 511{,}5 - 915 = 68596{,}5$$

und

$$V_d \text{ (bei } 65°) = \frac{68596 \cdot 5}{2 + 23040} = 1{,}49 \text{ Volt.}$$

Im allgemeinen kann man also sagen, dass die Wärme bei der Entstehung irgend eines Produktes bei irgend einer Temperatur gleich ist seiner Entstehungswärme bei gewöhnlicher Temperatur plus der Wärme, welche notwendig ist, um seine Bestandteile von einer Temperatur auf die andere zu erhöhen (einschliesslich der Wärme, welche beim Wechseln des Zustandes latent wird) und minus der Wärme, welche notwendig ist, um das Ganze selbst von einer Temperatur auf die andere zu erhöhen (einschliesslich der Wärme, die durch physikalische Veränderungen latent wird).

Hat man also die Wärme der Kombination bei gewöhnlicher Temperatur, die spezifische Wärme der Bestandteile und ihrer Produkte, also ihre latente Wärme an kritischen Punkten, so ist man im Stande, die Entstehungswärme bei jeder Temperatur zu berechnen, auf welche unsere Wärmeangaben sich erstrecken, und daher die Spannung der Zersetzung bei jener Temperatur abzuleiten.

Ein anderer Faktor, der grossen Einfluss auf die Spannung bei der Zersetzung von Salzen in wässerigen Lösungen ausüben mag, ist die Verdünnung der Lösung. Dies ist ein Punkt, der oft übersehen wird. Die Wärme von Salzlösungen vermehrt sich gewöhnlich, je grösser die Menge des Wassers ist, in welchem sie gelöst sind; daher folgt daraus, dass eine grössere Spannung für die Zersetzung V_d eines Salzes in verdünnter Lösung erforderlich sein wird (unabhängig von irgend welcher Zunahme bei V_c wegen der geringeren Leitungsfähigkeit der schwachen Lösung).

Wenn man eine Zinksulfatlösung elektrolysieren würde und alles Zink niederschlagen wollte, so würde sich die Zersetzungs-Spannung am Ende etwas erhöhen, wie die letzten Spuren Zink aus der verdünnteren Lösung abgeschieden wurden.

Der nächste Punkt, der zu beachten ist, ehe in eine Klassifizierung der sekundären Reaktionen eingetreten werden kann, betrifft die Ionen.

Die Lehren hierüber basieren fast sämtlich auf der modernen physikalischen Chemie, in der Hittorf bahnbrechend gewesen war.

Bei binären Zusammensetzungen erscheinen die basischen Ionen an der Kathode, die sauren Ionen an der Anode. Bei ternären Salzen erscheint die Base an der Kathode, das saure Radikal an der Anode. Hittorf's Untersuchungen waren besonders geeignet, die Methode der Zersetzung von Salzen metallischer Säuren zu zeigen, z. B. Chlorkaliumplatin, Natrium-Goldcyanid.

Sekundärreaktionen.

I. Die Ionen polymerisieren in mehr klomplexen Formen.

II. Die Ionen zersetzen oder trennen sich in einfacheren Formen.

III. Die Ionen reagieren auf die Elektroden.

IV. Die Ionen reagieren auf den Elektrolyten.

I.

Wenn die Ionen einfach sind, z. B. aus nur einem Element bestehen, so sind sie wahrscheinlich Atome jenes Elements. Sie können daher entweder das Element freimachen, einfach als ein einatomiges Gas oder durch Polymerisation als ein mehr komplexes Gas, Flüssigkeit oder festen Körper — je nachdem Temperatur, Druck und möglicherweise auch die Stromdichte vorwiegen; z. B. die Geschwindigkeit, mit welcher die Atome nach den Elektroden wandern.

Wenn Quecksilberchlorid bei 350° elektrolysiert wird, werden die Quecksilberatome als freie Atome, als Quecksilberdampf frei werden. Aehnliche Erscheinungen treten ein, wenn geschmolzene Natrium-, Kalium-, Zink oder Cadmiumverbindungen bei Temperaturen über den Schmelzpunkt der entsprechenden Metalle hinaus elektrolysiert werden.

Zinkjodid würde bei einer hohen Temperatur Zink- und Joddampf, beide im atomistischen Zustande ergeben. Nur solche seltenen Fälle können als strikte Beispiele der Elektrolyse ohne sekundäre Reaktionen angesehen werden.

In fast allen anderen Fällen der Elektrolyse sind die Ionen nicht frei als Atome, sondern polymerisicren häufig zu mehr komplexen Formen, die uns die Elemente in ihrem gewöhnlicheren Molekularzustande ergeben.

Geschmolzenes Natriumchlorid giebt bei hohen Temperaturen einatomigen Natriumdampf und einatomiges Chlorgas (Cl); bei Temperaturen unter 1200° einatomiges Natrium und zweiatomiges Chlorgas (Cl_2). Der Spannungsverbrauch bei der Zersetzung würde im letzteren Falle geringer sein, als im ersteren, weil Wärme erzeugt wird, wenn 2 Cl in Cl_2 sich verwandeln (Menge unbekannt).

Bei der Elektrolyse von Kaliumjodid bei über 1500° wird das Jod frei als J ohne Polymerisation, bei unter 1500° zu J_2. Die Verwandlung 2 J zu J_2 erzeugt 28500 Cal. (Boltzmann.) Der Spannungsverbrauch bei der Zersetzung würde daher im letzteren Falle geringer sein als im ersteren, nämlich

$$\frac{28500}{2 \times 23040} = 0{,}62 \text{ Volt.}$$

Wenn Kaliumsulfit bei über 1000° elektrolysiert wird, würde das Kalium als einatomiger Dampf frei werden, während die Schwefelatome sich zu S_2 vereinigen oder polymerisieren würden. Zwischen 800° und 720° würde das Kalium wie vorher entweichen, der Schwefeldampf würde jedoch teilweise zu S_6 polymerisiert werden und die Zersetzungsspannung vermindert werden. Zwischen 710° und 450° würde das Kalium zu flüssigem Metall polymerisieren, wobei es seine latente Verdampfungswärme abgiebt und dadurch um gerade so viel die Wärme vermindert, welche es im Vergleich zu den höheren Temperaturen absorbiert hat. Zwischen 500° und 450° würde der Schwefel als S_6 gänzlich frei werden.

Unter 450° würde der Schwefel sich zu flüssigem Schwefel polymerisieren, anstatt zu gasförmigem S_6 und die erforderliche Wärmemenge durch seine latente Verdampfungswarme vermindern, eine Grösse, die bisher noch nicht bestimmt ist.

Wenn Wasser unter gewöhnlichen Bedingungen elektrolysiert wird, polymerisieren die H- und O-Ionen zu H_2 und O_2 Gas, und die bei der Zersetzung absorbierte Spannung, wie aus der Verbindungswärme des H_2 und O_2 Gas berechnet, beträgt etwa 1,5 Volt. Bei niedrigen Temperaturen indessen werden sich etwa 10 Prozent der O-Atome zu Ozonmolekulen O_3 polymerisieren. Wir kennen nicht die Wärmemenge, wenn 2H sich in H_2 verwandelt, oder 2 O zu O_2 oder 3 O zu O_3, aber wir kennen den Wert, wenn sich O_2 zu O_3 verändert; und zwar

$$3O_2 = 2O_3 \text{ entwickeln } 72000 \text{ Cal.}$$

Es folgt daraus, dass, wenn die Polymerisation in Ozon vollständig wäre, die bei der Zersetzung verbrauchte Spannung geringer sein würde als bei O_2, nämlich:

$$\frac{72000}{6 \times 23040} = 0{,}52 \text{ Volt.}$$

Im allgemeinen entwickelt das Niederschlagen der meisten Metalle und das Freiwerden der meisten Gase die unbekannte Wärme der Polymerisations-Wärme aus einfachen ionischen Atomen zu dem gegebenen molekularen Zustande, und wir müssen uns selbst in der Mehrzahl der Fälle mit der Berechnung der Bildungswärme für diese Körper in dem Zustande begnügen, in welchem sie erscheinen, welcher praktisch genügt, wissenschaftlich aber nicht so interessant ist, als wenn wir thermisch alle ver-

schiedenen Stufen der primären und sekundaren Reaktionen analysieren könnten.

II.

Die Trennung der Ionen in einfachere Formen ist eine Erscheinuag, die nur bei zusammengesetzten Ionen vorkommt, z. B. bei Radikalen.

Der allgemeine Grundsatz ist, dass stets, wenn das Radikalion nicht ein chemischer Bestandteil ist, der bei der herrschenden Temperatur und Druck bestehen kann, dieses sich notwendig in chemische Bestandteile zerlegt, deren Existenz unzweifelhaft oder möglich ist.

Beispiele hierfur sind zahlreich vorhanden. Das SO_4 - Radikal von Sulfaten spaltet sich in SO_3 und O, weil es eine chemische Zusammensetzung SO_4 nicht giebt.

$2\,NO_3$	von	Nitraten	spaltet sich in	N_2O_4	und	O_2,
$2\,P_2O_8$	„	Posphaten	„ „ „	$2\,P_2O_5$	„	$2\,O_3$,
$Pt\,Cl_6$	„	Chlorplatinaten	„ „ „	$Pt\,Cl_4$	„	Cl_2,
$Au\,(CN)_2$	„	Goldcyaniden	„ „ „	$Au\,CN$	„	CN,
$2\,Al_2O_4$	„	Aluminaten	„ „ „	$2\,Al_2O_3$	„	O_2,
$2\,CrO_4$	„	Chromaten	„ „ „	$2\,CrO_3$	„	O_2.

Das allgemeine Bestreben des Radikals ist, eine Minimalmenge seines sauren Bestandteiles frei zu machen, wie O_2, Cl_2 oder CN, wahrend der grösste Teil in der Verbindung verbleibt und die Verbindung bildet, welche den grösstmöglichen Teil des sauren Bestandteiles enthalt; oder, in einigen Fällen, die Verbindung, welche die grösste Verbindungswärme besitzt, so dass die beim Spalten verbrauchte Warme ein Minimum ist.

Wir besitzen keine Wärmeangaben, welche auf die aufeinanderfolgenden Stufen in solchen sekundären Reaktionen angewendet werden könnten, weil die ionischen Radikale, wie wir annehmen, unmöglich chemische Verbindungen sind.

Es durfte hier am Orte sein, eine allgemeine Betrachtung auf die chemische Natur der freigewordenen Ionen anzustellen.

Die Kationen sind die elektropositiven Bestandteile des Elektrolyten; sie werden chemisch Basen genannt. Sie befinden sich stets dem metallischen oder basischen Element näher als der Elektrolyt. Wenn sie auf die Elektroden oder den Elektrolysen einwirken, so besteht ihre Wirkung im allgemeinen in einer Reduktionswirkung, d. h. sie sind bestrebt, die Elemente aus der Verbindung auf den elementaren Zustand zu bringen. Ausgenommen ist, wenn sie schwach in der entgegengesetzten Richtung wirken.

Die Anionen sind die elektronegativen Bestandteile des Elektrolyten; sie sind chemisch saure Elemente oder saure Radikale. Sie werden ferner aus dem Elektrolyten in den Saurezustand zuruckgefuhrt.

Wenn sie auf die Elektroden oder den Elektrolyten einwirken, so besteht ihre Wirkung im allgemeinen im Ansauren, so dass die Verbindungen in hohere Kombinationszustande ubergefuhrt werden. Dieser Einfluss wird allgemein in der Chemie »Oxydieren« genannt, weil sie dadurch allgemein die Form der hoheren Oxydationsstufe annehmen; aber der Ausdruck fuhrt oft irre, wenn er auf alle diese Erscheinungen angewendet wird, und ich ziehe daher lieber den Ausdruck »Ansäuern« vor oder, um einen Ausdruck zu bilden, »perduzieren«.

Dieser letztere ist in der Chemie gegenwärtig noch nicht in Aufnahme gekommen, aber er drückt den Begriff, das Gegenteil von »Reduktion« so klar aus, dass ich die Annahme sehr empfehle.

Er stellt einen Ausdruck dar, der vollkommen deckt, was unter Oxydation in seinem allgemeinen Sinne gemeint ist, gleichgultig, ob Sauerstoff entstanden ist, oder nicht.

III.

Reaktionen der Ionen auf die Elektroden.

A. Auf die Anode.

B. Auf die Kathode.

In jedem Falle kann die Elektrode fest oder flussig sein, und das Produkt kann sein:

a. Ein Gas, im Elektrolyten loslich oder nicht löslich;

b. eine Flussigkeit, mit dem Elektrolyt mischbar oder nicht mischbar;

c. ein fester Korper, im Elektrolyten löslich oder nicht loslich.

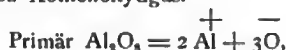
A. a Die Reaktion des Anions auf die Anode, welche ein Gas bildet, ist eine gewohnliche sekundare Reaktion, hauptsachlich da, wo Kohlenanoden in Badern angewendet werden, welche Sauerstoffverbindungen enthalten. Derartige Falle kommen im Hall-Prozess bei der Darstellung des Aluminiums vor, und in den Batterien, welche geschmolzene Nitrate und einen Kohlenpol verwenden. Diese letztere Reaktion ist oft als Methode vorgeschlagen worden, die Energie der Oxydation der Kohle direkt in elek-

trische Energie umzuwandeln; und wenn man ein geschmolzenes Salz fände, welches bei einer Temperatur schnell reduziert und durch Kohle oder einen anderen Körper schnell oxydiert wird, könnte dieses Problem eines Tages wohl gelöst werden. Die so nutzbar gemachte Energie würde indessen nur jene der Oxydation zu kohlensaurem Oxyd sein.

Geschmolzenes Chlorkalium spaltet sich bei Rotglut augenblicklich in Chlorid und Sauerstoff, wobei eine beträchtliche Wärmemenge frei wird.

Wenn Platin- und Kohlenpole in das geschmolzene Salz getaucht werden, so wird die Reaktion einen explosiven Charakter annehmen, denn das Zersetzungsbestreben des Salzes allein wird durch die Wärme bei der Vereinigung des Sauerstoffes mit der Kohle vermehrt.

Bei der Darstellung des Aluminiums durch Elektrolyse der gelösten Thonerde mit Kohleanoden verbrennt der Sauerstoff die Kohle zu Kohlenoxydgas.



$$\text{Primär} \quad Al_2O_3 = 2\,\overset{+}{Al} + \overset{-}{3O},$$

Sekundar, an der Kathode polymerisieren x Al zu flüssigem Aluminium,

Sekundär, an der Anode, $3O + 3C = 3CO$.

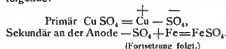
Diese Reaktion an der Anode erzeugt Wärme und erniedrigt daher die Zersetzungsspannung.

Wir haben (CO) = 29160 cal. bei 15°, oder durch Berechnung = 30367 „ „ 1000°. Daher die Erniedrigung von

$$V_d = \frac{30367}{2 \times 23040} = 0{,}66 \text{ Volt.}$$

A. b) Beim Raffinieren irgend eines Metalles mittels Elektrolyse greift das Anion die Anode an und bildet von neuem den Elektrolyten. Die Wärme dieser Reaktion ist dieselbe wie diejenige, welche bei der primären Elektrolyse absorbiert wird; die sekundäre Reaktion neutralisiert genau die primäre und V_d wird unterdrückt, wenn die Regeneration vollendet ist.

Beim Fällen von Kupfer aus Kupferoxyd mit Eisenanoden sind die Reaktionen folgende:



$$\text{Primär} \quad CuSO_4 = \overset{+}{Cu} - \overset{-}{SO_4},$$

$$\text{Sekundär an der Anode} \quad -SO_4 + Fe = FeSO_4.$$

(Fortsetzung folgt.)

WASSERBATTERIE.

Für Arbeiten mit dem Quadranten-Elektrometer unter Anwendung einer Wasserbatterie, z. B. Aufstellung einer Proportion zwischen Elementenzahl u. E.M.K., Vergleichung der E.M.K. verschiedener Elemente u. s. w. ist die Vollkommenheit der Isolation der Batterie von hoher Bedeutung.

Um den Grad der Isolation zu erhöhen, und um ferner der Wasserbatterie eine Form zu geben, durch welche die zum Füllen und Entleeren erforderliche Zeit möglichst gekürzt wird, haben wir die Konstruktion der Batterie einer durchgreifenden Umänderung unterworfen.

Die Anzahl der Elemente $10 \times 10 = 100$ ist beibehalten worden, ebenso das Einsetzen der ganzen Batterie in einen Kasten mit Deckel, da sie sonst zu sehr einstaubt. Der Kasten bietet ausserdem den Vorzug, dass an seiner Vorderwand die entsprechenden Klemmen angebracht werden können.

Bei unserer neuen Konstruktion ist diese Vorderwand aus Hartgummi; sie kann herausgehoben werden und mit ihr die Klemmen und die vordere Reihe der Kupfer- und Zinkstreifen. Die Gläser mit den übrigen Elementen sind in einen an zwei Griffen herausnehmbaren Blecheinsatz mittels eines besonderen Isolierkittes eingegossen. Auf diese Weise sind die Gläser sowohl von



Fig. 44.

einander als auch gegen die Seitenwände und den Boden des Blechkastens isoliert. Da nun die vorderen Kupfer- und Zinkstreifen mit den Klemmen auf Hartgummi montiert

sind, so ist die Isolierung der ganzen Batterie von denkbar bester Beschaffenheit.

Durch den Blecheinsatz ist ein schnelles Füllen der Gläser ermöglicht, ohne dass Wasser in den Holzkasten laufen kann. Von noch grösserem Vorteil jedoch ist der Einsatz beim Entleeren der Batterie, da man nur eine Glasplatte oder dergleichen aufzulegen hat, um ein Herausfallen der Kupfer- und Zinkstreifen zu verhindern und dann den ganzen Blechkasten umkehren kann.

Die Gläschen werden am besten mit destilliertem Wasser gefüllt. Unter Zuhilfenahme mit Spritzflasche mit nicht zu grosser Oeffnung dauert das Füllen nur wenige Minuten. Fliesst ein wenig Wasser über, so schadet das nichts, denn auf dem Isolierkitt kann es sich nicht ausbreiten und lässt sich leicht entfernen. Sollte Wasser in den Holzkasten gelangen, so kann derselbe darunter nicht leiden, da er innen entsprechend lackiert ist.

Wird anstatt destillierten Wassers Leitungswasser verwendet, so sind die zu erzielenden Ausschläge etwas geringer. Unsere Versuche (mit einem Quadranten - Elektrometer) ergaben unter völlig gleichen Bedingungen bei Anwendung destillierten Wassers Ausschläge von 30 mm, bei Leitungswasser von 25 mm.

Nach beendeter Füllung setzt man den Einsatz in den Holzkasten und hat lediglich die Hartgummileiste einzuschieben, um die Batterie gebrauchsfertig zu haben.

Ausser den eingangs genannten Versuchen lassen sich mit dieser Wasserbatterie auch vorzüglich Spannungsversuche ausführen. Man benutzt dazu sehr gut das Kolbe'sche Elektrometer, leitet dessen Gehäuse zur Erde ab und setzt die Kondensatorplatten mit dazwischengelegter Glimmerscheibe auf. Die obere Platte verbindet man mit dem einen Pol der Wasserbatterie, während man den anderen Pol zur Erde leitet. Dann berührt man die untere Kondensatorplatte ableitend mit der Hand, entfernt die letztere wieder, hebt die obere Kondensatorplatte ab, und das Aluminiumblättchen wird die Spannungsdifferenz anzeigen. Ein in dieser Weise ausgeführter Versuch ergab als Mittel aus je 10 Beobachtungen folgende Resultate:

Anzahl der Elemente	20	40	60	80	100
Ausschläge in Grad	46,7	59,4	70,9	77,2	81,3

Die Wasserbatterie gehört ebenfalls, wie das erwähnte Quadranten-Elektrometer, zu der Gruppe von Apparaten für Schülerübungen, welche unter Zugrundelegung von Stewart & Gee's »Practical Physics for schools and junior students of colleges«*) von uns seit Jahren gebaut und bei Gelegenheit des Naturwissenschaftlichen Ferienkursus Berlin 1897 zum erstenmal in Deutschland ausgestellt wurden. (Mitteilung von Leppin u. Masche, Berlin.)

*) Eine Uebersetzung von Karl Noack ist im Verlage von Julius Springer erschienen.

DIE MAXWELLSCHE THEORIE DER ELEKTRIZITÄT UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Gustav Platner.**)

II.

Es soll zunächst jetzt die analytische Betrachtung der Krafterscheinungen im Raume (Kraftfeld) kurz erörtert werden, besonders auch noch deshalb, weil sie für die Beurteilung einer neuen Varietät der geladenen Ionen, nämlich der physikalischen Elektronen, von Bedeutung ist.

Die Bewegung materieller Teilchen im Raume lässt sich analytisch in zweierlei Weise verfolgen. Erstlich kann man jedes einzelne Teilchen von gegebener Masse und seine Bewegung nach Richtung und Geschwindigkeit in Bezug auf ein feststehendes oder sich bewegendes Koordinatensystem, dessen Nullpunkt dann mit Vorteil in den Schwerpunkt des ganzen sich bewegenden Systems verlegt wird, einzeln zum Gegenstand der Untersuchung machen. Zweitens aber kann man die Bewegung an bestimmten Stellen des Raumes, unbekümmert, welche Teilchen sich gerade dort befinden, betrachten, was besonders dann von Vorteil ist, wenn die einzelnen Teilchen unter sich völlig gleich sind, also z. B. in der Hydrodynamik.

Bei der Strömung einer Wassermasse, z. B. in einem Flusse, ist der Weg eines

*) S. Heft III, S. 55 ff.

einzelnen Wassermoleküls gleichgültig; hier handelt es sich nur darum, festzustellen, wie viele Wasserteilchen passieren in einer bestimmten Zeit durch ein bestimmtes Raumbezw. Flächenelement am Boden, am Ufer, an der Oberfläche oder an einer anderen Stelle, deren Lage fest bestimmt ist, in welcher Richtung, mit welcher Geschwindigkeit geschieht dies. Ist dieses für ein Raumelement durch Differentialquotienten nach Raum und Zeit allgemeingültig festgestellt, so braucht man nur über den ganzen von der in Bewegung befindlichen Wassermasse eingenommenen Raum und die Zeit zu integrieren, um ein genaues Bild der Strömung zu bekommen.

Sind ganz allgemein an einem bestimmten Punkte v_x, v_y, v_z die Geschwindigkeitskomponenten der elastischen Verschiebung fur flüssige, feste oder gasförmige Körper nach den drei Koordinatenachsen, dann ist an einem um d_x davon in Richtung der x-Achse entfernten Punkte die Geschwindigkeitsänderung bestimmt durch

$\frac{dv_x}{dx}, \frac{dv_y}{dx}, \frac{dv_z}{dx}$ (die Differentiale sind partielle).

Ebenso erhält man in dem Abstand dy und dz in Bezug auf die y-Achse und z-Achse die Differentialquotienten:

$$\frac{dv_x}{dy}, \frac{dv_y}{dy}, \frac{dv_z}{dy} \text{ sowie } \frac{dv_x}{dz}, \frac{dv_y}{dz}, \frac{dv_z}{dz}$$

also im Ganzen neun Differentialquotienten. Es kommen hinzu weitere Differentialquotienten, wenn Strömungen vorhanden sind und die Geschwindigkeit sich mit der Zeit ändert. Beim Wasser könnte z. B. Ebbe und Flut diese Wirkung haben. Man erhält dann $\frac{dv_x}{dt}$, $\frac{dv_y}{dt}$ etc. Sieht man hiervon ab, so kann die Aenderung der Geschwindigkeitskomponenten nach den Koordinatenachsen zunächst bewirken, dass die Teilchen sich einander nähern bezw. sich entfernen von einander. Man bezeichnet dies als kubische Dilatation bezw. Kompression:

$$\left(\frac{dv_x}{dx} + \frac{dv_y}{dy} + \frac{dv_z}{dz}\right) dt.$$

Aendern sich auch die Geschwindigkeitskomponenten v_y und v_z für dx und v_x, v_z für dy, sowie endlich v_x, v_y für dz, so erleiden die Teilchen auch noch eine Drehung gegen einander. Die Komponenten dieser Drehungsgeschwindigkeit sind für eine Drehung um die x-Achse, also in der yz-Ebene

$$p = \frac{1}{2}\left(\frac{dv_z}{dy} - \frac{dv_y}{dz}\right)$$

für eine Drehung um die y-Achse, also in der xz-Ebene:

$$q = \frac{1}{2}\left(\frac{dv_x}{dz} - \frac{dv_z}{dx}\right);$$

für eine Drehung endlich um die z-Achse in der xy-Ebene:

$$r = \frac{1}{2}\left(\frac{dv_y}{dx} - \frac{dv_x}{dy}\right)$$

Bei einer Betrachtung dieser Formeln springt sofort die Uebereinstimmung mit den Maxwell'schen Formeln in die Augen. Es entspricht nicht nur bei den ersten Gleichungen

$$A = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

der Maxwell'schen Gleichung

$$A_e = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E}^2 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2)$$

sondern es entspricht auch in der Gleichung

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz} \text{ sich } \frac{dv_z}{dy} \text{ und } \frac{dN}{dy} \text{ sowie}$$

$$\frac{dM}{dz} \text{ und } \frac{dv_y}{dz}, \frac{dL}{dx} \text{ und } \frac{dv_z}{dx} \text{ etc.}$$

Das gleiche gilt für die Komponenten der elektrischen Kraft.

Man kann beide als Geschwindigkeitskomponenten einer Bewegung ansehen. Das ergiebt folgendes wichtige Resultat. Geht man von der Vorstellung aus, dass um die Kraftlinien eine Rotationsbewegung stattfindet in einer Ebene, senkrecht auf ihre Richtung, welche bei den elektrischen Kraftlinien magnetischer Art, bei den magnetischen elektrischer Art ist und sind X, Y, Z bezw. L, M, N die Geschwindigkeitskomponenten dieser Bewegung, so kann man die Maxwell'schen Formeln ohne weiteres hinschreiben unter Berücksichtigung der vom Medium bedingten Konstanten μ und ε. Findet zugleich elektrische Leitung statt, so ist ein der Leitfähigkeit und Geschwindigkeit proportionaler Betrag in Abzug zu bringen, der in Wärme übergeht. Die für sehr schwierig geltenden Maxwell'schen Gleichungen sind also im Grunde genommen äusserst einfach, und die im Anfang gegebene umständliche Ableitung ist völlig überflüssig, wenn man obige Vorstellung der elektromagnetischen Kraft zu Grunde legt und die Verschiebungsgleichungen der analytischen Mechanik darauf anwendet. Es ergiebt sich ferner noch, dass die kubische Dilatation bezw. Kompression des Aethers Null ist. Die Formeln hierfür lauten also:

$$\frac{dX}{dx} + \frac{dY}{dy} + \frac{dZ}{dz} = 0$$

$$\text{und} \frac{dL}{dx} + \frac{dM}{dy} + \frac{dN}{dz} = 0$$

Diese Formeln spielen in der Optik eine Rolle, denn sie sind eine Bedingung fur die Transversalitat der Schwingungen. Die von Boltzmann gemachte Bemerkung, die Komponenten der elektromagnetischen Kraft seien Geschwindigkeitskomponenten einer Bewegung, lasst sich also, wie eben gezeigt wurde, strikt durchfuhren; auch ist, wie besonders betont werden muss, gar keine andere mechanische Interpretation derselben moglich, endlich aber ist die Annahme einer elastischen Verschiebung die Basis, auf welcher Maxwell sein Gleichungssystem selbst aufgebaut hat.

Ein weiterer wichtiger Punkt betrifft die Fortpflanzung einer Bewegung durch ein den Raum erfullendes Medium. Angenommen, an einer Stelle a des Raumes finde ein Bewegungsantrieb statt und an einer räumlich davon getrennten Stelle b trete eine Wirkung desselben zu Tage. Dann kann analytisch der Vorgang, falls uber die Fortpflanzungsweise im Medium gar nichts bekannt sein sollte, auf zweierlei Art aufgefasst und rechnerisch verfolgt werden, derart, dass beide Methoden dasselbe Resultat geben. Die Zeit zwischen beiden Vorgangen, innerhalb welcher also die Bewegung von a nach b gelangt, sei t, die Strecke a bis b sei s.

Die erste Annahme besteht nun darin, dass im Punkte a einer Masse m die Bewegung übertragen wird; dieselbe erhalt dann eine Geschwindigkeit $v = \frac{s}{t}$. Ihre lebendige Kraft ist $\frac{1}{2} m \cdot v^2$, und sie fliegt in der Zeit t nach dem Punkte b, wo sie unter Abgabe ihrer lebendigen Kraft entsprechende Arbeit leistet. $A = \frac{1}{2} m v^2$. Die zweite Annahme besteht darin, dass die Bewegung in dem Medium von Teilchen zu Teilchen weitergegeben wird, bis sie in der Zeit t nach b gelangt. Diese Zeit, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit hängt dann ab von der Elastizitat des Mediums, sie wird um so grosser, je geringer diese ist. Man kann sich eine starre Rohre, einmal mit Wasser, das andere Mal mit Luft gefullt, denken und durch Eintreiben eines Stempels diese in Bewegung versetzen.

Es ist zunachst klar, dass die Bewegung nach dem zweiten Modus erfolgen kann und doch die Berechnung nach der ersten Annahme richtige Resultate ergiebt. Gegeben ist zunächst A, d. h. die Energie, auch v ist bestimmbar, damit ist die Berechnung von m sehr einfach gegeben.

Solange m nur aus dem Energieumsatz berechnet wird, ist und bleibt diese Grosse aber hypothetisch, daran wird gar nichts geändert, wenn zu diesem Zwecke die verschiedensten Wege eingeschlagen werden. Dieser Vorwurf trifft voll und ganz den neuerdings aufgestellten und besonders von physikalischer Seite verfolgten Begriff der »Elektronen« oder elektrischen Massenteilchen. Es würde hier viel zu weit führen, auf die verschiedenen Methoden ihrer Berechnung, sei es aus Zeemann's Effekt, Kathodenstrahlen oder der Leitung in Gasen etc. näher einzugehen; die eben gegebene Darstellung zeigt, worauf es ankommt, in einfacher Weise. Es ist lediglich die elektrodynamische Wirkung massgebend. Bei der ungeheuren Geschwindigkeit, welche man diesen »fliegenden Ladungen« in bestimmten Fallen zuschreibt und welche Lichtgeschwindigkeit erreicht oder uberschreitet, sowie in Anbetracht des hierzu erforderlichen erheblichen Aufwandes äusserer Arbeit muss mit der Moglichkeit gerechnet werden, und diese Annahme findet neuerdings immer mehr Stutzen, dass ihre Masse nur eine scheinbare ist. (Man vergl. die Abhandlungen von Des Coudres, Drude, Wien u. a.)

Von grosser Wichtigkeit ist es, dass bisher nur bewegliche negative Elektronen physikalisch nachweisbar waren. Wurde die ganze Elektronentheorie keinen anderen Erfolg zeitigen, als dass sie wenigstens der zweifellos richtigen unitarischen Auffassung der Elektrizitat den Boden schafft und dass sie hierzu dränge, betonte auch Kaufmann in seinem Vortrag auf der Hamburger Naturforscherversammlung, so könnte man ihr schon manches andere verzeihen. In dem eben erwahnten Vortrage sind zwar die Vorzuge dieser Theorie uber Gebuhr hervorgehoben worden, die schweren Bedenken aber, welche ihr entgegenstehen, nicht erwahnt worden. Als solche mussen hier vor allen Dingen erwahnt werden die fur seine Theorie von H. A. Lorentz gemachte Annahme der Ungiltigkeit des mechanischen Prinzips der Reaktion, wie es als Ruckstoss bei jeder Schusswaffe bekannt ist, und sodann die Annahme des absolut ruhenden Aethers, sowie die Vorstellung, dass die Wechselwirkung zwischen Aether und Materie allein an elektrische Teilchen und ihre Be-

wegung geknüpft ist. Die beiden hierfür von Lorentz aufgestellten Hypothesen sind: Ein elektrisches Teilchen der Ladung e erfahrt unabhängig von seiner Bewegung wegen der elektrischen Erregung des Aethers eine mechanische Kraft K von der Intensität e K, und ein elektrisches Teilchen der Ladung e, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, erfährt wegen der magnetischen Erregung des Aethers eine mechanische Kraft ⊥ v und ⊥ H von der Intensität evH sin (v H):V.

Es tritt uns hier die alte Fluidumstheorie der Elektrizität in neuer Form entgegen; an die Stelle eines kontinuierlichen strömenden oder ruhenden Agens ist nur ein diskontuirliches, nämlich die Elektronen, getreten. Ausserdem wurde diese Vorstellung mit der Maxwell'schen Theorie dadurch verquickt, dass die Elektronen als Quellen elektrischer Energie betrachtet werden. Sie bewirken eine »Divergenz« der elektrischen Verschiebung im Aether dadurch, dass eine Einwirkung dieses elektrischen Agens auf den Aether eingeführt wurde. Die Materie selbst bleibt dabei ganz aus dem Spiele.

Die Elektrizität wird wie die Materie in Atome geteilt, das sind die Elektronen, und diese treten in Wechselwirkung mit dem Aether. Das mag mathematisch gewisse Vorteile bieten. Die mathematische Brauchbarkeit ist aber noch lange kein Beweis für die Richtigkeit. Wird eine mathematische Grösse in Differentiale zerlegt, so kann das sehr vorteilhaft sein; es wäre aber verfehlt, ihnen nur deshalb eine reale Existenz zuzuschreiben.

Da die Materie hierbei bloss als Statist fungiert, so erscheint sie überflussig. Diese Konsequenz ist auch frischweg gezogen worden. Die Elektronen sollen die Uratome sein, aus denen die materiellen Atome bestehen, und die gesamte Mechanik, Gravitation etc. wird elektrisch erklärt.

Eine andere Erklärung als eine mechanische giebt es nicht, das ist ein Satz von unanfechtbarer Logik. Dadurch, dass man die Elektrizität an kleinste materielle Teilchen bindet, verzichtet man von vornherein auf jede Erklärung derselben. Ein solcher »Ignorabimus«-Standpunkt ist aber eines wahren Naturfreundes unwürdig. Allein aus dieser Ueberlegung heraus kann man schon der Elektronentheorie ihr hoffentlich recht baldiges Ende prophezeien. Mag sie immerhin nach gewissen Richtungen klärend und fördernd gewirkt haben, eine Zukunft hat sie nicht.

In welcher Weise ferner ein Elektron, welches ein Volumen, aber keine Masse hat und für den Aether mit seinen Störungszuständen durchdringlich ist, durch seine blosse Gegenwart im Aether, bezw. durch seine Bewegung in demselben eine Verschiebung oder Divergenz der elektrischen Verschiebung in demselben bewirken soll, also eine Quelle elektrischer Energie darstellt, ist für mich unfassbar.

Die elektrische Verschiebung im Aether ist zweifellos eine Bewegungserscheinung, wie die oben durchgeführte Diskussion der Maxwell'schen Gleichungen ergiebt. Eine Bewegung kann aber nach den Forderungen der strengen Logik (Wundt) nur durch eine andere Bewegung erzeugt werden. Wo bleibt also die Logik hier!?

Wenn man das Elektron als blossen Begriff, etwa wie den Begriff der Kraftlinie und andere als bequemes Mittel für die Vorstellung und die Rechnung einführen will, ebenso wie man bisher schon von elektrischer Masse und ihrer Verteilung von elektrischem Strom und dergl. sprach, und darauf scheint schliesslich die ganze Sache hinauszugehen, wie schon die »scheinbare Masse« zeigt, so kann man dagegen wohl kaum etwas einwenden. Es kann aber nicht scharf genug dagegen Protest erhoben werden, wenn diesem Begriffe eine reale Existenz zugeschrieben werden soll und derselbe etwa als endgültige Lösung der Frage nach dem Wesen der Elektrizität gelten soll! Das Streben nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Kraft wird damit nicht aus der Welt geschafft, denn es ist logisch durchaus begründet.

Wie stellt sich nun aber die Elektrolyse zu dem Elektronenbegriff? Die Elektronen führen auch eine von den materiellen Atomen getrennte Existenz, können sich frei bewegen, so z. B. durch die Leiter hindurch, was den elektrischen Strom (Konvektionsstrom) verursacht. Freilich haben sich bisher nur negative bewegliche Elektronen nachweisen lassen. Es ist auch absolut keine Aussicht vorhanden, dass die positiven noch gefunden werden. Die von anderer Seite ausgesprochene Erwartung, dass dies auch noch geschehen werde, ist illusorisch. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation steht und fallt aber mit der dualistischen Auffassung der Elektrizität. Ferner sind die Elektronen ein allgemeiner Bestandteil der Moleküle, auf ihren Schwingungen beruht die Lichtemission. In den durchsichtigen Körpern schwingen sie mit, wenn das Licht derselben durchdringt. Chlornatrium spaltet sich also bei der Auflösung in Chlor- und Natriumatome, welche ihre Elektronen bereits von

vornherein haben, also nicht erst bei der Auflösung erhalten. Was geschieht nun bei der Abscheidung an den Elektroden? In den Leitern bewegen sich Elektronen heran entgegengesetzten Zeichens. Wenn sich das negative Elektron des Chlors mit dem positiven der Anode zu irgend einem indifferenten Stoff verbindet, wo erhält das Chloratom ein neues her? Denn es steht doch nichts im Wege, dasselbe wieder in eine chemische Verbindung überzuführen, z. B. wieder in Kochsalz.

Wie steht es endlich mit den besonderen Eigenschaften der Ionen, welche immer wieder betont werden, und die darauf beruhen sollen, dass sie im Gegensatz zu den in Verbindung befindlichen eine Ladung haben, also mit Elektronen verbunden sind, wenn dieser Unterschied wegfällt.

Wo kommen die ungeheuren Mengen von positiven und negativen Elektronen her, welche etwa eine dauernd im Betriebe befindliche Dynamomaschine nur im Laufe eines Jahres liefert? Wo kommen sie her, wo gehen sie hin? besonders bei der Elektrolyse und im galvanischen Element. Es giebt hier eigentlich nur eine richtige Antwort, und diese lautet: sie entstehen aus anderer Energie Denn diese Annahme bietet die einzige Möglichkeit, nicht mit dem Energieprinzip in heillosen Konflikt zu geraten. Wie sie aus anderer Energie entstehen, so müssen sie aber auch wieder in andere Energie verwandelbar sein. Wann, wo und wie geschieht dies aber?

Mögen die Urheber dieser Theorie, welche einige optische und wenige elektrische Erscheinungen gut, die meisten aber schlecht oder gar nicht erklären kann, sich doch erst einmal selbst über ihre eigene Schöpfung genügend klar werden, bevor sie daran gehen, die ganze Welt und ihre Mechanik damit erklären zu wollen.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation selbst hat durch den Begriff der physikalischen Elektronen einen Stoss erfahren, der sie geradezu unhaltbar macht. Einmal, weil nur die negativen beweglichen Elektronen sich haben nachweisen lassen, und sodann, weil die Ladung der Ionen bei der Auflösung der Elektrolyte wegfällt, ganz abgesehen von einer ganzen Reihe weiterer Schwierigkeiten. Wenn Kaufmann in seinem oben erwähnten Vortrag das Faraday'sche Gesetz für die Begründung der Ionentheorie in den Vordergrund stellt, so möchte ich doch darauf verweisen, dass, wie ich anderwärts (cf. Mechanik der Atome) gezeigt habe, sich dieses in viel einfacherer und ungezwungenerer Weise erklären lässt.

Nach dieser Abschweifung, die ich aber in Anbetracht des Umstandes, dass diese Frage jetzt im Vordergrunde des Interesses und der Debatte steht, dem Leser nicht vorenthalten mochte, soll jetzt in der Erörterung der Maxwell'schen Theorie weiter fortgefahren werden. Die Gleichungen derselben, welche bisher angeführt wurden, beziehen sich auf die elastische Verschiebung im Aether und finden ihre mechanische Interpretation in der Annahme einer Drehung um die Kraftlinien in einer Ebene senkrecht auf deren Richtung. Hier erhebt sich zunächst die Frage, wie erklären sich hieraus die ponderomotorischen Wirkungen? Es muss zugestanden werden, dass der direkte Zusammenhang hier noch fehlt.

Um die Druckkräfte zu bestimmen, geht Maxwell von der Fernkraft bezw. deren Potential aus unter Benutzung der Laplace-Poisson'schen Gleichung. Diese lautet, wenn F das Potential (Kräftefunktion) bezeichnet

$$\frac{d^2 F}{dx^2}+\frac{d^2 F}{dy^2}+\frac{d^2 F}{dz^2}=4\pi\varkappa\rho$$

Bezeichnet man die Summe der zweiten Differentialquotienten mit ∇^2, so ist die Bezeichnung

$$\nabla^2 F = 4\pi\varkappa\cdot\rho,\ \text{also}\ \rho=\frac{1}{4\pi\varkappa}\cdot\nabla^2 F$$

(ρ = räumliche Dichte).

Ferner wird von dem Green'schen Satz*) Gebrauch gemacht. Dieser lautet aber: sind U und V zwei integrierbare und differenzierbare Funktionen von x, y, z, so hat man für einen beliebigen Raum τ, an dessen Grenzen weder U noch V, noch deren Differentialquotienten Sprünge erleiden:

$$\iiint\left(\frac{dU}{dx}\frac{dV}{dx}+\frac{dU}{dy}\frac{dV}{dy}+\frac{dU}{dz}\frac{dV}{dz}\right)d\tau=-\iiint(U\nabla^2 V)\,d\tau-\iint U\frac{dV}{dn}dS$$
$$=-\iiint(V\nabla^2 U)\,d\tau-\iint V\frac{dU}{dn_i}dS.$$

*) Man vergl. hierfür und die folgende Ableitung: Weinstein, Einleitung in die höhere mathematische Physik. Berlin 1901.

Hier ist n_i die nach innen gerichtete Normale der Fläche S.

Der Druck wird nun durch seine drei Komponenten bestimmt, nämlich P_x, P_y, P_z, jede derselben zerfällt wieder in drei Teile X_x, X_y, X_z; Y_x, Y_y, Y_z und Z_x, Z_y, Z_z, wobei $X_y = Y_x$; $X_z = Z_x$ und $X_z = Z_y$ ist, also bleiben eigentlich nur 6 Komponenten.

Den senkrecht auf die Flächeneinheit wirkenden Druck bezeichnet man mit X_n, Y_n und Z_n (n Normale zur Flache), dann ist für das Flächenelement d S:

$$X_n\, d\, S = [X_x \cos(n, x) + X_y \cos(n, y) + X_z \cos(n, z)]\, d\, S$$
$$Y_n\, d\, S = [Y_x \cos(n, x) + Y_y \cos(n, y) + Y_z \cos(n, z)]\, d\, S$$
$$Z_n\, d\, S = [Z_x \cos(n, x) + Z_y \cos(n, y) + Z_z \cos(n, z)]\, d\, S$$

In einem Körper werde ein Teilchen τ, das von der Fläche S umschlossen wird, abgegrenzt. Der Druck, welcher auf diese Fläche in der Richtung der x wirkt, ist dann

$$P_x = \iint_S X_n\, d\, S = \iint_S [X_x \cos(n\, x) + X_y \cos(n\, y) + X_z \cos(n\, z)]\, d\, S$$

Setzt man nun in dem Green'schen Satze, in Bezug auf welchen auf die Lehrbücher verwiesen sei, für U nacheinander x y z, so erhält man:

$$1.\ \iiint \frac{d\, V}{d\, x}\, d\, \tau = -\iint_S \frac{d\, x}{d\, n}\, d\, S = -\iint V \cos(n, x)\, d\, S;$$

$$2.\ \iiint \frac{d\, V}{d\, y}\, d\, \tau = -\iint \frac{d\, y}{d\, n}\, d\, S = -\iint V \cos(n, y)\, d\, S;$$

$$3.\ \iiint \frac{d\, V}{d\, z}\, d\, \tau = -\iint \frac{d\, z}{d\, n}\, d\, S = -\iint V \cos(n, z)\, d\, S;$$

Da V irgend eine beliebige differenzierbare Funktion von x y z darstellt, so ersetzt man dasselbe in 1. durch X_x, in 2. durch X_y, in 3. durch X_z und erhält:

$$\iiint \frac{d\, X_x}{d\, x}\, d\, \tau = -\iint X_x \cos(n\, x)\, d\, S$$

$$\iiint \frac{d\, X_y}{d\, y}\, d\, \tau = -\iint X_y \cos(n\, y)\, d\, S$$

$$\iiint \frac{d\, X_z}{d\, z}\, d\, \tau = -\iint X_z \cos(n\, z)\, d\, S$$

$$A)\ \iiint \left(\frac{dX_x}{d\, x} + \frac{dX_y}{d\, y} + \frac{dX_z}{d\, z}\right) d\, \tau$$
$$= -\iint [X_x \cos(n, x) + X_y \cos(n, y) + X_z \cos(n, z)]\, d\, S = P\, x.$$

Ebenso erhält man, indem man τ sehr klein wählt, also die Integration fortlassen kann:

$$P_x = -\left(\frac{d\, X_x}{d\, x} + \frac{d\, X_y}{d\, y} + \frac{d\, X_z}{d\, z}\right) d\, \tau$$

$$P_y = -\left(\frac{d\, Y_x}{d\, x} + \frac{d\, Y_y}{d\, y} + \frac{d\, Y_z}{d\, z}\right) d\, \tau$$

$$P_z = -\left(\frac{d\, Z_x}{d\, x} + \frac{d\, Z_y}{d\, y} + \frac{d\, Z_z}{d\, z}\right) d\, \tau$$

Ist ein Raumteilchen $d\, x_1\, d\, y_1\, d\, z_1$ des Systems e_1, das auf ein gleiches e_2 wirkt, so ist die X-Komponente der Kraft durch das Potential F'_1 und F'_2 ausgedrückt (F^1 bezeichnet das Potential auf eine Masseneinheit, ρ räumliche Dichte):

$$X = \iiint \frac{d\, F'_2}{d\, x} \rho_1\, d\, x_1\, d\, y_1\, d\, z_1$$

Setzt man nun

$$F' = F'_1 + F'_2;\ \rho = \rho_1 + \rho_2$$

beachtet, das $\rho = \frac{1}{4\pi x} \cdot \nabla^2 F$ ist, und beachtet, dass F'_2 innerhalb des Systems e_1 überall gleich Null ist, weil ρ_2 innerhalb e_1 gleich Null ist, so erhält man, indem man $\nabla^2 F$ in seine Summanden zerlegt

$$B)\ X = \frac{1}{4\pi x} \iiint \left\{ \frac{d}{d\, x}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{d\, F'}{d\, x}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{d\, F'}{d\, y}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{d\, F'}{d\, z}\right)^2\right] + \frac{d}{d\, y}\left(\frac{d\, F'}{d\, x}\frac{d\, F'}{d\, y}\right) + \frac{d}{d\, z}\left(\frac{d\, F'}{d\, x}\frac{d\, F'}{d\, z}\right)\right\} d\, x_1\, d\, y_1\, d\, z_1$$

Setzt man allgemein

$$C)\ \left(\frac{dF'}{dx}\right)^2-\left(\frac{dF'}{dy}\right)^2-\left(\frac{dF'}{dz}\right)^2=8\pi x p_{xx}$$

$$\left(\frac{dF'}{dy}\right)^2-\left(\frac{dF'}{dx}\right)^2-\left(\frac{dF'}{dz}\right)^2=8\pi x p_{yy}$$

$$\left(\frac{dF'}{dz}\right)^2-\left(\frac{dF'}{dx}\right)^2-\left(\frac{dF'}{dy}\right)^2=8\pi x p_{zz}$$

$$\frac{dF'}{dy}\cdot\frac{dF'}{dx}=4\pi x p_{xy}=4\pi x p_{yx}$$

$$\frac{dF'}{dz}\cdot\frac{dF'}{dy}=4\pi x p_{yz}=4\pi x p_{xy}$$

$$\frac{dF'}{dx}\cdot\frac{dF'}{dz}=4\pi x p_{zx}=4\pi x p_{xz}$$

so erhält man

$$X=-\iiint\left(\frac{d\,p_{xx}}{dx}+\frac{d\,p_{xy}}{dy}+\frac{d\,p_{xz}}{dz}\right)dx_1\,dy_1\,dz_1$$

$$=+\iint[p_{xx}(\cos n, x)+p_{xy}(\cos n, y)+p_{xz}(\cos n, z)]\,d\,S_1$$

Ganz gleiche Ausdrücke erhält man für Y und Z, wo immer die Druckkomponenten p sich ändern.

Damit sind die Kraftkomponenten durch Druckkomponenten ersetzt, welche an der Oberfläche S_1 des angegriffenen Systems wirken. Der Wert dieser Druckkomponenten ergiebt sich aus den Gleichungen unter C).

Man beachte an dieser rein mathematischen Ableitung, dass zunächst die Kraftkomponente durch das Differential des Potentials dargestellt wurde und sodann die Laplace-Poisson'sche Gleichung zur Anwendung kam. Damit ist die Bedingung gegeben, dass nur bei Kräften, welche ein Potential haben und der Laplace-Poissonschen Gleichung gehorchen, dieses Verfahren möglich ist. Solche Kräfte sind die Gravitation und die elektromagnetische Kraft.

Wenn damit nun auch bewiesen ist, dass diese Fernkräfte durch Druckkräfte ersetzt werden können und wohl auch dereinst ersetzt werden müssen, so ist über den eventuellen Mechanismus derselben gar keine Angabe gemacht. Man erfährt nun, dass diese Druckkräfte im Zwischenmittel bestehen in einer Spannung längs der Kraftlinien und einem Druck quer zu denselben, beide sind einander gleich und $\frac{1}{8\pi x}R'^2$, wo R' die Kraftwirkung auf die Masseneinheit an der angegriffenen Stelle darstellt.

Da die Maxwell'sche Theorie heute allgemeine Anerkennung findet, so schien mir eine Untersuchung ihrer Bedeutung für die Elektrolyse durchaus zeitgemäss. Diese Theorie lehrt aber nun: Durch die elektrische Kraft wird im Medium, und als solches hat auch der Elektrolyt zu gelten, der Aether in den Zustand elastischer Spannung versetzt (dielektrische Verschiebung), welche mechanisch als eine Drehbewegung um die Kraftlinien zu deuten ist. Die Komponenten der elektrischen Kraft haben hierbei als die Geschwindigkeitskomponenten einer Bewegung zu gelten. Durch diese Beeinflussung des Mediums werden in demselben Druckkräfte hervorgerufen, welche eine ponderomotorische Wirkung äussern, und welche in einer Spannung längs und einem Druck quer zu den Kraftlinien beruhen.

Fügt man noch die berechtigte, aus dem Prinzip der kleinsten Wirkung sich ergebende Annahme hinzu, dass die Bestandteile des Elektrolyten diesen Kräften gegenüber in ganz verschiedener Weise reagieren, so hat man eine durchaus genügende Basis für die Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen gewonnen ohne Benutzung phantastischer Hypothesen.

REFERATE.

Einfluss der Temperatur auf die Capacität der Akkumulatoren. Von W. Hibbert (The Electrical Review, 1902, 51. III).

In jüngster Zeit sind von verschiedenen namhaften Gelehrten zahlreiche Beobachtungen angestellt worden über den Einfluss der Temperatur auf die Kapazität der Akkumulatoren; vergl. Schoop (Elektroch. Zeitschrift 19, S. 353, 1901), Heim (El. Zeit., 22, p. 811) und Liagre (Eclair. Electr., 29, 149). Diese bestätigen die Resultate des Dr. Gladstone und die des Verfassers aus dem Jahre 1892 (Jour. Electr. Engrs.), dass eine Erhöhung der Temperatur eine merkliche Vermehrung der Kapazität der Akkumulatoren verursacht. Es dürfte von Interesse sein, einige Angaben dieser Beobachter hier zu geben.

Liagre weist darauf hin, dass, obgleich schon vor 9 Jahren gezeigt wurde, dass bei

höheren Temperaturen eine Vergrösserung der Kapazität eintritt, doch keiner daran gedacht hat, die Temperatur zu erwähnen, bei welcher die Zelle geladen wurde. Heim fand, dass die Zunahme an Kapazität gleich 3% pro Grad beträgt (er verwandte Hagen-Akkumulatoren), eine Zahl, die derjenigen von Gladstone und Hilbbert gleich ist. Daraus geht hervor, dass ein Unterschied von einigen wenigen Graden in der Temperatur einen bemerkenswerten Einfluss auf die Kapazität ausübt.

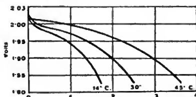


Fig. 45. Entladung bei 32 Amp.

Liagre jedoch, der am meisten schematisch gearbeitet zu haben scheint, zeigt, dass der Prozentsatz der Zunahme an Kapazität von dem Entladungszustand abhängt. Er erhielt 2,7 Amp.-Std. für jeden Grad Temperatur-Erhöhung.

Heim's Ergebnisse für 5 grosse Zellen bei dreistündiger Arbeit sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Amp.-Stdn.		
Temp.	Amp.	Ladung	Entlad.	Wirkungsgrad
12°	140	437	386	0,88
45,9	140	896	735	0,82.

Diese zeigen eine Zunahme an Kapazität von 100%. Die Veränderungen der Potential-Differenz während Ladung und Entladung sind in Fig. 45

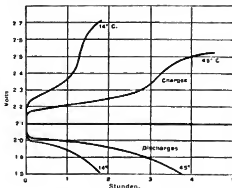


Fig. 46. Versuche bei 32 Amp.

und 46 dargestellt; die Daten beziehen sich auf eine kleinere Zelle, die bei 20 Amp. entladen wurde. Infolgedessen ist der Energiewirkungsgrad nicht so sehr beeinflusst wie der Quantitätswirkungsgrad.

Noch einige andere Beobachtungen müssen erwähnt werden. Bei hohen Temperaturen vermindert sich die Dichtigkeit der Säure in einem grösseren Grade als bei niedrigen Temperaturen. Wenn man bei niederer Temperatur ladet und bei einer höheren entladet, so können aus einer Zelle mehr Ampère-Stunden entnommen werden als hineingebracht worden sind; d. h. eine entladene Zelle kann durch Erwärmen noch weiter entladen werden.

Alle diese Resultate können durch die Theorie leicht erklärt werden, welche die veränderliche E. M. K. der veränderlichen Stärke der Säure in den Poren und der aktiven Masse zuschreibt. Bei höheren Temperaturen diffundiert die Säure in oder aus den Poren um so schneller. Daher kann sie die während der Entladung verlorene Säure schneller aufnehmen und so die E. M. K. erhalten.

Aehnliche starke Säuren können während der Ladung schneller diffundieren; die E. M. K. wird indessen nie so hoch. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die Diffusion zu langsam, um die Stärke der Säure zu erhalten, wenn die Hälfte oder ein Drittel der aktiven Masse in Sulfat umgewandelt ist, was durch die teilweise Verstopfung der Poren herrührt. Bei höheren Temperaturen jedoch kann die Diffusion eine genügende Stärke der Säure in den Poren erzeugen, bis ein weiterer Grad der Verstopfung eingetreten ist.

Es ist daher augenscheinlich, dass bei einer ganz mässigen Temperaturerhöhung des Akkumulatorenraumes eine grössere Vermehrung der Kapazität erhalten werden kann, und es ist daher eine wichtige Frage, ob die Ingenieure diese Erwärmung nach dieser Richtung nutzbar machen sollten. Heims bejaht diese Frage. Er glaubt, dass, wenn auch durch eine Erhöhung der Temperatur die Platten angegriffen werden, diese Abnutzung gering ist. Er rät daher, dass man zeitweise durch Erwärmen die Kapazität der Zellen erhöhen dürfte. Wenn sich dies als nachteilig erweist, so würde er dies Verfahren nur für besondere Gelegenheit anwenden, wenn eine besondere schwere Entladung erforderlich ist. Heim schliesst die Zellen für Strassenbahnen davon aus, da dieselben bereits eine ausgedehnte Entladung erfahren.

Die Hagen-Company stimmt jedoch mit dieser Ansicht Heim's nicht überein. Dieselbe behauptet, dass Akkumulatoren, welche in warmen Räumen arbeiten, durch die höhere Temperatur nachteilig beeinflusst werden. Indessen giebt sie zu, dass eine Vermehrung der Kapazität durch höhere Temperatur stattfindet.

In der im Jahre 1892 veröffentlichten Schrift zeigten Dr. Gladstone und ich nicht nur, dass die Kapazität durch Erwärmen um 40 oder 50% erhöht werden kann, sondern wiesen auch darauf hin, dass »die höhere Temperatur auch die lokale Wirkung und die (direkte) chemische Wirkung der Säure auf den Bleischwamm vermehren würde«. Darin sind zwei bestimmte Gründe enthalten, die gegen das Erwärmen

sprechen: lokale Wirkung auf die positive Platte, direktes Schwefeln der negativen. Unsere Resultate erklären den verminderten Wirkungsgrad, den **Heim** gefunden, und auch die Ursache der nachteiligen Beeinflussung, von der die Hagen-Gesellschaft spricht.

Diese Einwendungen werden durch vieles frühere bestärkt. So wies **Planté** darauf hin, dass die Erhöhung der Temperatur die Formation seiner Zelle erleichterte (Compt. Rendus, August 1882), und **Gladstone** und **Tribe** zeigten, dass diese Vermehrung aus der vermehrten lokalen Wirkung hervorging. In ihrem kleinen Werk über sekundäre Batterien (1883) erwähnen sie eine grosse, wenn auch veränderliche Zunahme der lokalen Wirkung zwischen 11° und 50° C.

Diese Daten werden erklären, warum Dr. **Gladstone** und ich die Gefahr im Jahre 1892 betonten. Wir verwarfen jedoch nicht die Möglichkeit, einige der Vorteile bei höherer Temperatur zu erlangen. Wir wiesen darauf hin, dass der vermehrten Wirkung auf beide Platten »durch eine Reduktion der Stärke der Säure entgegengewirkt würde, aber wir gaben nicht an, bei welcher Temperatur und mit welcher Stärke dieser Vorteil ein Maximum ist«. (Journ. Elec. Engrs., 1892, p. 31.) R.

Verbesserungen der elektrischen Oefen und der Fabrikation der chemischen Produkte. Von M. **Taylor**. (Journal de l'Electrolyse, 1902. VII.)

Diese Vorrichtung hat den Zweck, die Elektroden vor einer zu grossen Abnützung zu schützen, die elektrische Wirkung im Ofen zu regeln, und bei konstantem und andauerndem Strom eine Elektrolyse überall da hervorzurufen, wo diese Reaktion gewünscht wird, die Verluste an Elektrizität zu verhindern, um das Maximum der Heizkraft oder der elektrochemischen Wirkung des Stromes zu erhalten; die elektrischen Leiter zu kühlen; die Wärme, welche durch Strahlung verloren gehen würde, aufzufangen und im Ofen zurückzubehalten; die Abkühlung des inneren überhitzten Teiles durch Einführung frischer, kalter Masse zu verhindern; die Beständigkeit des Vorganges zu sichern und schliesslich auf diese Weise speziell Schwefelkohlenstoff CS_2 zu erzeugen, ein Verfahren, mit dessen Hilfe dieses Produkt in grossem Massstabe und auf billige Weise hergestellt werden kann.

Der verbesserte elektrische Ofen ist vorzugsweise vertikal angeordnet und hat die Form eines Schornsteins. Er besteht aus drei übereinander gesetzten Teilen von verschiedenen Durchmessern und ringförmigem Querschnitt.

Bei der Fabrikation des Schwefelkohlenstoffes bringt man den Schwefel auf den Boden der Arbeitskammer und umgiebt die Elektroden damit bis zur gewünschten Höhe; zerschlagene Kohle- oder Koksstücke werden auf und zwischen die Elektroden gebracht. Holzkohle oder ein anderes dazu geeignetes Material wird zwischen das Ganze gebracht und verhindert, dass die Kohlenstücke sich anhäufen, was zur Folge hätte, dass der elektrische Strom sich einen Weg quer durch den Ofen bahnen konnte.

Der zerstossene Schwefel wird mittels eines entsprechenden Trichters hineingebracht, worauf man den elektrischen Strom hindurchgehen lässt. Man verwendet vorzugsweise Wechselstrom.

In der Arbeitskammer wird der Schwefel zum Schmelzen gebracht, dessen Niveau sich ungefähr bis an das Ende der Elektroden erhebt. Da derselbe ein Nichtleiter ist, wird er so zu einem sehr guten Regulator des elektrischen Stromes. Nähert er sich der Zone der grössten Hitze, so verdampft die Oberfläche der geschmolzenen Masse, und der Dampf steigt quer zur Holzkohle, die darüber gelagert ist, empor. Die heisse Holzkohle verbindet sich nun mit dem Schwefeldampf und bildet so den Schwefelkohlenstoff CS_2, der zur Verflüssigung nach einem Kondensator geleitet wird. Zwecks eines kontinuierlichen Betriebes werden Holzkohle, Schwefel und Steinkohle je nach Bedarf von Zeit zu Zeit dem Ofen durch entsprechende Oeffnungen eingeführt. R.

PATENTBESPRECHUNGEN

Apparat zur elektrogalvanischen Behandlung von Geweben behufs Wasserdichtmachens. — Jean Theodore van Gestell in New-York. — D. R. P. No. 126594.

Das Gewebe wird mit der Lösung eines Metallsalzes getränkt und zwischen zwei endlosen, über Rollen *rr*¹ laufenden Riemen oder Bändern aus gut leitendem Metall hindurchgeführt, welche als Elektroden dienen, wobei sich innerhalb der Faser das die Verdichtung hervorrufende Metalloxyd abscheidet. Der untere endlose Riemen ist ständig mit einer Reihe von auf einer Platte befindlichen metallischen Streifen in Berührung, welche mit einem Konduktor *c* verbunden sind, an welchen ein Pol des elektrischen Stromes mittelst einer Klemme angeschlossen ist, während der

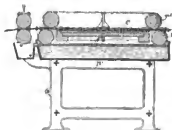


Fig. 47.

andere Riemen über eine Rolle läuft, welche mit dem anderen Pol in Verbindung ist. Der untere Riemen läuft durch einen Wassertrog *w*, um ihn rein zu halten.

Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler. — William Wallace Hauscom und Arthur Hugh in San Francisko. — D. R. P. No. 126604.

Die Elektrode wird in bekannter Weise aus einzelnen Masseplättchen zusammengesetzt, die aus Bleiglätte, Ammoniumsulfat und Zucker hergestellt sind. Zu diesem Zweck wird zunächst eine bestimmte Menge gepulverter, trockner Bleiglätte in die Plättchenform eingebracht, sodann eine Lösung von Zucker und Ammoniumsulfat in gleichfalls bestimmter Menge zugesetzt und die Masse schliesslich zusammengepresst. Hierauf werden die Plättchen behufs Umwandlung ihrer Ränder in Schwammblei auf eine Stange aufgereiht und unter Umwickeln der Plättchenreihe mit einem als Stromleiter dienenden Draht oder unter Benutzung der Aufreihstange als Stromleiter der Elektrolyse ausgesetzt. Die hierbei zu Schwammblei reduzierten Ränder der Plättchen werden sodann so stark zusammengepresst, dass sie die Dichte von metallischem Blei erhalten. Schliesslich wird eine Anzahl dieser Plättchen zu einer Platte zusammengestellt, mit einem Bleirahmen umgeben und die fertige Elektrodenplatte darauf ganz in Schwammblei verwandelt.

Befestigung einer Anzahl Verbindungsklemmen galvanischer Primär- wie Sekundärelemente an einer gemeinsamen Tragleiste. — Eugen Folkmar in Berlin-Charlottenburg. — D. R. P. No. 126605.



Fig. 48.

Mehrere Verbindungsklemmen *a* sind in die Bohrungen einer Leiste *g* aus nichtleitendem Stoff eingesetzt und in dieser durch Bolzen *d*, welche bis in

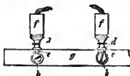


Fig. 49.

die Verbindungsklemmen *a* hineinreichen, gehalten. Die Bolzen *d* sind zur Aufnahme der Kontaktstöpsel *f* ausgehöhlt.

Zweiflüssigkeitsbatterie mit durch ein Diaphragma von der Erregerflüssigkeit getrennter, aus einem Bichromat und Schwefelsäure bestehender Depolarisationsflüssigkeit. — Herman Jaques Dercum in Philadelphia, V. St. A. — D. R. P. No. 127088.

Die Depolarisationsflüssigkeit besteht aus Bichromat und Schwefelsäure und ist wie üblich durch eine poröse Zwischenwand von der Erregerflüssigkeit getrennt. Durch die Depolarisation des Chromates entstehen grüne Chromsulfate. Die Lösung derselben, also die erschöpfte Depolarisationsflüssigkeit, wird nach der Erfindung ohne irgend welche Zusätze als Erregerflüssigkeit in den Raum der negativen Polelektrode gebracht.

Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. — Gerhardi & Co. in Lüdenscheid. — D. R. P. No. 126999.

Die Formen werden aus leicht brüchigen Metallen oder Legierungen oder aus solchen Metallen oder Legierungen hergestellt, die durch Zusatz von Arsen, Phosphor, Schwefel u. dgl. brüchig gemacht sind.

Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen. — Fausto Morani in Rom. — D. R. P. No. 127089.

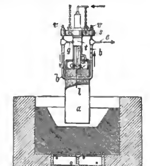


Fig. 50.

Die Elektrode *a* wird von dem Bügel *b* getragen der an einem mit dem Stromleiter *t* verbundenen Querstück *s* durch Muttern *v* derart gehalten wird, dass durch Anziehen der Muttern *v* der an der Kontaktfläche mit der Elektrode kastenartig verbreitete Stromleiter *t* stark gegen die Elektrodenfläche gepresst wird. Sowohl der Bügel *b* wie der Stromleiter *t* sind behufs Durchleitung von Kühlwasser hohl ausgebildet. Letzteres tritt durch das Rohr *l* in die kastenartige Verbreiterung des Stromleiters *t*, steigt in diesem nach oben, gelangt durch das Ansatzrohr *g* in den Bügel und verlässt diesen durch das Ansatzrohr *e*.

Sammlerelektrode mit gitterartig durchbrochenem und von einem Rahmen umschlossenem Masseträger. — Friedrich Vorg in München. — D. R. P. No. 127274.

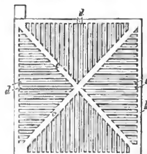


Fig. 51.

Die die vier Rahmenseiten *b* verbindenden Stege *c* wie die Gitterstäbe *d* weisen einen doppel-T-förmigen Querschnitt auf. Ferner ist der Masseträger an den vier Schmalseiten offen, so dass er sich sowohl leicht

in einem Stück giessen lässt als auch das Einbringen der wirksamen Masse von den Schmalseiten aus gestattet.

Formierflüssigkeit für aus Blei bestehende Sammlerelektroden ohne Pastung. — Sächsische Akkumulatorenwerke A.-G. in Dresden. — D. R. P. No. 127275.

Die aus Blei bestehenden Elektroden ohne Pastung werden in einem Bade formiert, welches aus stark verdünnter Schwefelsäure besteht, der Schwefelwasserstoff zugesetzt ist. Es bildet sich dann bereits in kurzer Zeit eine starke Superoxydschicht auf den Elektroden.

Durch Bestrahlung wirkender elektrischer Ofen mit kontinuierlicher Beschickung. — Ramón Chavarria-Contardo in Sevres. — D. R. P. No. 127340.

Das einen oder mehrere Lichtbogen überdeckende Schutzdach b ist von einem zweiten, ihm parallelen und nach oben in den Beschickungsschacht übergehenden

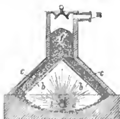


Fig. 52.

Dach c umgeben. Beide Dächer ruhen auf dem ebenen Rand der Ofensohle a, die muldenartig gestaltet ist, damit die zwischen den beiden Dächern herabgleitende und dabei vorgewärmte Beschickung f leicht weiter bis zur Schmelzzone gleiten kann. Das fertige Gut wird bei h abgelassen, während die Gase bei m abziehen.

ALLGEMEINES.

74. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Karlsbad. 21. bis 27. September 1902. Allgemeine Tagesordnung. Sonntag, den 21. September. Vormittags 10 Uhr: Sitzung des Vorstandes der Gesellschaft im Kurhaus. 11 Uhr: Sitzung des wissenschaftlichen Ausschusses im Kurhaus. 12 Uhr: Gemeinsame Sitzungen: Des Vorstandes der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe und der Einführenden und Schriftführer der naturwissenschaftlichen Abteilungen. (Kurhaus.) Nachmittags 1/23 Uhr: Gemeinsames Mittagessen der Mitglieder des Vorstandes und des wissenschaftlichen Ausschusses der Gesellschaft, der Vorstände der beiden Hauptgruppen und aller Abteilungen, sowie der Mitglieder aller Ausschüsse im Stadtpark. (K. 3.— Anmeldungen per Postkarte an den Vergnügungs-Ausschuss bis längstens Sonnabend, den 20., Mittag erbeten.) Abends 8½ Uhr: Promenaden-Konzert im Schützenhaus.

Montag, den 22. September. Morgens 10 Uhr: Erste Allgemeine Versammlung im grossen Saale des Schützenhauses. 1. Begrüssungsansprachen. 2. Vorträge der Herren Hofmeister (Strassburg), Weber (Amsterdam) und Voller (Hamburg). Nachmittags: Abteilungs-Sitzungen. Abends 7 Uhr: Festvorstellung im Theater und Orpheum (Schützenhaus).

Dienstag, den 23. September. Morgens 8 Uhr: Frühstück auf der Alten Wiese, gegeben von den dortigen Hausbesitzern. Vor- und Nachmittags: Abteilungs-Sitzungen. Abends 6 Uhr: Festessen im Stadtpark. (Anmeldefrist bis 4 Uhr Nachmittag; K. 8.—).

Mittwoch, den 24. September. Morgens 8½ Uhr: Geschäftssitzung der Gesellschaftsmitglieder im grossen Saal des Schützenhauses. Morgens 10 Uhr: Gesamtsitzung beider Hauptgruppen im grossen Saale des Schützenhauses. Vorträge: Suess (Wien), Meyerhoffer (Berlin), Knff (Karlsbad). Nachmittags: Abteilungs-Sitzungen. Abends 5 Uhr: Festessen, gegeben von der Stadt Karlsbad. Abends 7 Uhr: Festliche Beleuchtung der Stadt.

Donnerstag, den 25. September. Morgens ½10 Uhr: Gemeinschaftliche Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe im Kurhaus. Verhandlungsthemata: Kreislauf des Stickstoffes. Referenten: Koch (Göttingen), Remy (Berlin). Nachmittags: Abteilungs-Sitzungen. Abends 7½ Uhr: Festrennen im Kurhaus.

Freitag, den 26. September. Morgens 10 Uhr: Zweite Allgemeine Versammlung im grossen Saale des Schützenhauses. 1. Vorträge der Herren Frh. v. Eiselsberg (Wien), v. Wettstein (Wien) und v. Miller (München). 2. Schluss-Ansprachen. Nachmittags: Erforderlichen Falls noch Abteilungs-Sitzungen. Ausflüge. (Giesshübl-Sauerbrunn.) Abends 9 Uhr: Abschiedskommers im Stadtpark.

Sonnabend, den 27. September. Fahrt nach Teplitz, Aussig (Naturforscher), Franzensbad, Marienbad (Aerzte).

Erläuterungen und Mitteilungen. Die Jahres-Versammlungen Deutscher Naturforscher und Aerzte werden von der »Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte« einberufen; jedoch ist die Teilnahme daran von der Mitgliedschaft der Gesellschaft unabhängig. Die Lösung der Teilnehmer- und Damenkarten (s. unten), sowie die Ausgabe der Festzeichen erfolgt von Sonnabend, den 20. September, ab ausschliesslich im Bureau der Geschäftsführung, Neubad 1. Stock. Daselbst werden vom gleichen Tage ab auch Anmeldungen zur Mitgliedschaft bei der Gesellschaft entgegengenommen und die Mitgliedskarten ausgegeben. Dagegen findet die Ausgabe des Tageblattes, der Festgaben und sonstigen Drucksorten, Ausweise u. s. w., die auf Grund der Teilnehmer- und Damenkarten verabfolgt werden, im Kurhaus, Hochparterre, statt. Mitglieder der Gesellschaft können alle diejenigen werden, welche sich wissenschaftlich mit Naturforschung und Medizin beschäftigen. Anmeldungen zur Mitgliedschaft vor der Versammlung haben schriftlich beim Schatzmeister der Gesellschaft, Geheimrat Dr. Karl Lampe-Vischer in Leipzig, Schillerstrasse 8, zu erfolgen. Die Mitglieder haben, wenn sie an der Versammlung teilnehmen, einen Versammlungsbeitrag von Mark 15.— K. 18.— zu zahlen; die Zahlung kann schon vor der Versammlung an den Säckelwart der Geschäftsführung, Direktor Lampel in Karlsbad, geleistet werden. Durch die Zahlung dieses Versammlungsbeitrages erwerben die Mitglieder zugleich das Recht auf unentgeltliche Zusendung der »Verhandlungen« der Karlsbader Versammlung. Für diejenigen Mitglieder, welche das Entgelt für den Bezug der Verhandlungen bereits an den Schatzmeister der Gesellschaft bezahlt haben, ermässigt sich der Versammlungsbeitrag auf Mark 9.—. Die Mitgliedskarte und eventuell die

Quittung des Schatzmeisters über den bereits gezahlten Betrag für die Verhandlungen ist mitzubringen. Wer auf der Versammlung als Mitglied beitritt, hat ausserdem noch den Mitgliedsbeitrag für das laufende Jahr mit Mark 5.—, somit im ganzen Mark 20.— = K. 24.— zu bezahlen. Solche Mitgliedsanmeldungen während der Versammlung werden im Bureau der Geschäftsführung (Neubad) entgegengenommen (siehe oben). Teilnehmer an der Versammlung kann, auch ohne Mitglied der Gesellschaft zu sein, jeder werden, der sich für Naturwissenschaften und Medizin interessiert. Diese Teilnehmer an der Versammlung haben einen Versammlungsbeitrag von Mark 20.— = K. 24.— zu entrichten; es kann dies schon vor der Versammlung an den Säckelwart der Geschäftsführung, Direktor Lampel in Karlsbad, geschehen. Gegen eine weitere Zahlung von Mark 6.— = K. 7.— erhalten dieselben ebenfalls die »Verhandlungen« zugesendet, wenn sie sich während der Versammlung in eine im Bureau der Geschäftsführung (Neubad) aufliegende Liste einzeichnen. Die Verhandlungen werden den dazu Berechtigten einige Zeit nach der Versammlung von der Gesellschaft zugestellt. Der allgemeine Teil der Verhandlungen (die Reden und Vorträge der beiden allgemeinen Sitzungen enthaltend) wird allen Teilnehmern unentgeltlich zugesandt. Zur Legitimation während der Versammlung dient für alle Mitglieder und sonstigen Teilnehmer die Teilnehmerkarte. Diese berechtigt zum Bezug des Festabzeichens, des in fünf Nummern erscheinenden Tageblattes, der Festgaben und sonstigen Drucksachen, sowie zur Teilnahme an den Festlichkeiten und wissenschaftlichen Sitzungen (nicht zugleich auch an der Geschäftssitzung der Gesellschaft, für welche nur die Mitgliedskarte als Legitimation dient), und ferner zur Entnahme von Damenkarten zum Preise von je Mark 6.— = K. 7.—. Nach dem Vorstehenden beträgt der Versammlungsbeitrag: a) für Mitglieder der Gesellschaft Mark 15.—, b) für Mitglieder der Gesellschaft, die den Betrag für die »Verhandlungen« bereits an den Schatzmeister bezahlt haben. Mark 9.—, c) für Teilnehmer, die auf der Versammlung als Mitglieder beitreten (Mark 15.— Teilnehmerkarte; Mark 5.— Mitgliedsbeitrag für das laufende Jahr) Mark 20.—, d) für blosse Teilnehmer Mark 20.—, e) für ebendieselben, falls sie auch die »Verhandlungen« zu beziehen wünschen, Mark 26.—, f) für Damen Mark 6.—. Auskünfte, Anfragen in geschäftlichen, bezw. wissenschaftlichen Angelegenheiten allgemeiner Natur sind an den 2. Geschäftsführer, Karlsbad, »Iris«, I. Stock, zu richten. — Auskünfte betreffs der einzelnen wissenschaftlichen Abteilungen werden ausschliesslich durch die bezüglichen Einführenden erteilt und sind alle derartigen Anfragen, sowie weitere Vortragsanmeldungen nur an diese Herren zu richten. — Alle übrigen Anfragen, wie hinsichtlich der Festlichkeiten, Vergnügungen, Wohnungen u. s. w., wollen direkt an die betreffenden Unterausschüsse genauestens adressiert werden. Zur Vermittelung von Wohnungen ist ein Ausschuss in Thätigkeit getreten, der Anmeldungen entgegennimmt. Die Adresse ist ausschliesslich: Wohnungsausschuss der 74. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte, Karlsbad, Muttonihof. Bemerkt wird, dass eine hinreichende Zahl von entgeltlichen und unentgeltlichen Zimmern zur Verfügung steht, die den P. T. Teilnehmern bei rechtzeitiger Anmeldung thunlichst nach Wunsch vermittelt werden. In den Dienst der die Versammlung besuchenden Damen wird sich ein aus Damen bestehender Ausschuss stellen, dessen besondere Aufgabe es sein wird, den Teilnehmerinnen während der fachwissenschaftlichen Sitzungen eine anregende Unterhaltung zu bieten. Die Damen erhalten ihr Festabzeichen und können an allen programmässigen Festlichkeiten, an den allgemeinen Sitzungen, Besichtigungen und Ausflügen gegen Vorzeigung ihrer Damenkarte teilnehmen.

Programm der wissenschaftlichen Verhandlungen.

I. Allgemeine Versammlungen im grossen Saale des Schützenhauses. Montag, den 22. Sept. 10 Uhr Vormittag. F. Hofmeister (Strassburg): Ueber den Bau des Eiweissmoleküls. M. Weber (Amsterdam): Der Malayische Archipel und die Geschichte seiner Vorwelt. A. Voller (Hamburg): Grundlagen und Methoden der elektrischen Wellentelegraphie (sog. drahtlose Telegraphie). Im Anschluss an diesen Vortrag sind für die Dauer der Versammlung praktische Vorführungen der Systeme Slaby und Braun in Aussicht genommen, die von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin und der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie (System Prof. Braun und Siemens-Halske) Berlin vorbereitet werden.

Freitag, den 26. September, 10 Uhr Vormittag. A. Frhr. v. Eiselsberg: Die Bedeutung der Schilddrüse für den Haushalt der Natur. R. v. Wettstein: Der Neo-Lamarckismus. O. v. Miller: Die Naturkräfte im Dienste der Elektrotechnik.

II. Gesamt-Sitzung beider Hauptgruppen im grossen Saale des Schützenhauses. Mittwoch, den 24. September, 10 Uhr Vormittag. E. Suess (Wien): Ueber das Wesen der heissen Quellen. W. Meyerhoffer (Berlin): Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen. J. Ruff (Karlsbad): David Becher, der »Karlsbader Hippokrates« 1725—1792.

Naturwissenschaftliche Hauptgruppe.

I. Gemeinschaftliche Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe unter Vorsitz des Herrn Professor Nernst (Göttingen). Donnerstag, den 25. September, $^1/_2$10 Uhr Vormittag, Kurhaus-Saal, I. Stock. Verhandlungsthema: Der Kreislauf des Stickstoffs. Koch (Göttingen): Bodenbakterien und Stickstoff-Frage. Remy (Berlin): Stickstoffbindung mit Leguminosen.

II. Gemeinschaftliche Sitzungen einzelner Abteilungen. Abteilung 2 und 4. Schaum (Marburg a. L.): Ueber den photographischen Negativprozess (mit Demonstration). Abteilung 4 und 5. Wagner (Leipzig): Ueber einheitliche Titersubstanzen. Abteilung 4 und 8. v. Hasslinger (Prag): Ueber die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen.

1. Abteilung: Mathematik, Astronomie und Geodäsie. Einführende: Ing. Puneck (Karlsbad), Prof. Dr. Grünwald, Prof. Ing. Roth, Prof. Dr. Oppenheim (Prag). Schriftführer: Assist. Ing. Kopriwa, Assist. Dr. Ilevler (Prag). Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 3 (Angew. Mathematik und Physik) und Abteilung 15 (Geschichte der Naturwissenschaften) zu: Mehmke (Stuttgart): Ueber die Entwicklung der graphischen Methode. Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 2 (Physik, einschl. wissensch. Photographie) zu: Abraham (Göttingen): Prinzipien der Dynamik des Elektrons.

2. Abteilung: Physik, einschl. Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie. (Gemeinschaftlich mit der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.) Einführende: Prof. Dr. Simon (Karlsbad), Hofrat Prof. Dr. Lippich, Prof. Dr. Lecher, Prof. Dr. v. Geitler (Prag). Schriftführer: Konstr. Ing. Mayer, Assist. Dr. Jung, Assist. Queisser (Prag). 1. Abraham (Göttingen): Prinzipien der Dynamik des Elektrons. 2. Aschkinass (Berlin): Thema vorbehalten. 3. Billitzer (Wien): Colloidale Metalle. 4. Dwelshauvers-Dery (Lüttich): Eine neue Theorie der Wimshurst'schen Maschine. 5. Dwelshauvers-Dery (Lüttich): Ueber einen besonderen Fall von Induktion. 6. Grimsehl (Hamburg): Ueber den Volta'schen Fundamentalversuch (mit Demonstration). 7. Grunmach (Berlin): Neue nach der Capillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. 8. Jäger (Wien): Beiträge zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten. 9. Kahlbaum (Basel): Die Absorption der Röntgenstrahlen (mit Demonstration). 10. Kaufmann (Göttingen):

Thema vorbehalten. 11. Lecher (Prag): Schirmwirkung der Gase gegen elektrische Schwingungen. 12. Schaum (Marburg a. L.): Ueber den photographischen Negativprozess. (Mit Demonstration.) [Gemeinsam mit Abt. IV.] 13. Stark (Göttingen): Der chemische Charakter der Gasionen. 14. Spitaler (Prag): Ueber die Realität der »Entdeckungen« auf dem Monde nach photographischen Aufnahmen. 15. Traube (Berlin): Beitrag zur Theorie von Van der Waals. 16. Wien (Aachen): Ueber die Empfindlichkeit des menschlichen Ohres für Töne verschiedener Höhe. Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 1 (Mathematik und Astronomie) zu: Abraham (Göttingen): Prinzipien der Dynamik des Elektrons. Spitaler (Prag): Ueber die Realität der »Entdeckungen« auf dem Monde nach photographischen Aufnahmen. Die Abteilung 4 (Chemie) zu: Billitzer (Wien): Colloidale Metalle. Kahlbaum (Basel): Die Absorption der Röntgenstrahlen (mit Demonstration). Stark (Göttingen): Der chemische Charakter der Gasionen. Traube (Berlin): Beitrag zur von Theorie Van der Waals. Die Abteilung ist eingeladen: von der Abteilung 3 (Elektrotechnik) zu: v. Hoor Tempis (Budapest): Ueber die Beziehungen zwischen den Erscheinungen der dielektrischen, magnetischen und mechanischen Polarisation und deren Anwendung in der Technik. Puluj (Prag): Ueber den Schutz der Telephonstationen gegen die Gefahren der hochgespannten Starkströme und über Mitbenützung von Starkstromleitungen für telephonische Zwecke. Von Abteilung 4 (Chemie) zu: Marckwald (Berlin): Das radioaktive Wismut (Polonium), (mit Demonstration). Pomerans (Wien): Thema vorbehalten.

3. Abteilung: Angewandte Mathematik und Physik, Elektrotechnik und Ingenieur-Wissenschaften. Einführende: Obering. Ing. Stibral (Karlsbad). Prof. Stark, Prof. Dr. Puluj, Direktor Ing. Ludwik (Prag). Schriftführer: Insp. Ing. Klein (Karlsbad). Konstr. Dr. Jaray (Prag). 1. Grübler (Dresden): Zur Festigkeit spröder Körper. 2. v. Hoor-Tempis (Budapest): Ueber die Beziehungen zwischen den Erscheinungen der dielektrischen, magnetischen und mechanischen Polarisation und deren Anwendung in der Technik. 3. Klönne (Dortmund): Thema vorbehalten. 4. Puluj (Prag): Ueber den Schutz der Telephonstationen gegen die Gefahren der hochgespannten Starkströme und über Mitbenützung von Starkstromleitungen für telephonische Zwecke. 5. Schmitz (Berlin): Ueber die Anwendung der Kälte in der Nahrungsmittel-Industrie. Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 2 (Physik) zu: v. Hoor-Tempis (Budapest): Ueber die Beziehungen zwischen den Erscheinungen der dielektrischen, magnetischen und mechanischen Polarisation und deren Anwendung in der Technik. Puluj (Prag): Ueber den Schutz der Telephonstationen gegen die Gefahren der hochgespannten Starkströme und über die Mitbenützung von Starkstromleitungen für telephonische Zwecke. Die Abteilung 4 (Nahrungsmittelchemie) zu: Schmitz (Berlin): Ueber die Anwendung der Kälte in der Nahrungsmittel-Industrie. Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 1 (Mathematik) zu: Mehmke (Stuttgart): Ueber die Entwicklung der graphischen Methode.

4. Abteilung: Chemie, einschl. Elektrochemie. Einführende: Dr. Smita (Karlsbad). Prof. Dr. Goldschmiedt, Prof. Storch (Prag). Schriftführer: Dozent Dr. Kirpal, Assist. Dr. Glässner, Assist. Dr. Lipschitz (Prag). 1. Fischer (Berlin): Ueber die Hydrolyse der Proteinstoffe. 2. Fulda (Prag): Ueberführung von Hydrazonen in Oxime. 3. Friedländer (Wien): Ueber substituierte Benzaldehyde. 4. Gabriel (Berlin): Thema vorbehalten. 5. Harries (Berlin): Thema vorbehalten. 6. v. Hasslinger (Prag): Ueber die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen. [Gemeinsam mit Abt. VIII.] 7. Hinsberg (Freiburg i. B.): Ueber Derivate des Diphenilensulfids. 8. Kirpal (Prag): Ueber Apophyllensäure. 9. Kötz (Göttingen): Gleichzeitige Reduktion und Oxydation bei Alkoholen, Aldehyden und Säuren. 10. Ladenburg (Breslau): Thema vorbehalten. 11. Lieben (Wien): Thema vorbehalten. 12. Marckwald (Berlin): Das radioaktive Wismuth [Polonium], (mit Demonstration). 13. Meyerhoffer (Berlin): Ueber tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits. 14. Meyer (Prag): Ueber Nitrile der Pyridinreihe. 15. Pawek (Wien): Ueber elektrochemische Eisenverzinkung. 16. Přibram (Czernowitz): Thema vorbehalten. 17. Pollak (Wien): Ueber die Nitrierung mehrwertiger Phenole. 18. Pomerans (Wien): Thema vorbehalten. 19. Ruff (Berlin): Thema vorbehalten. 20. Semmler (Greifswald): Ueber Abkömmlinge ätherischer Oele. 21. Siegfried (Leipzig): Ueber Peptone. 22. Skraup (Graz): Ueber sterische Behinderung. 23. Schaum (Marburg a. L.): Ueber den photographischen Negativprozess (mit Demonstration). [Gemeinsam mit Abt. II.] 24. Wagner (Leipzig): Ueber einheitliche Titersubstanzen. [Gemeinsam mit Abt. V.] 25. Wegscheider (Wien): Ueber die Veresterung asymmetrischer Dicarbonsäuren. 26. Wegscheider (Wien): Ueber die Veresterung asymmetrischer Sulfonsäuren und Sulfocarbonsäuren. 27. Weinland (München): Ueber Krystall-Fluorwasserstoff bei Oxalaten. 28. Wensel (Wien): Versuche zur Darstellung des Pentaoxybenzols. 29. Werner (Zürich): Die Ammoniumsalze als einfachste Metallamoniaksalze. Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 2 (Physik) zu: Marckwald (Berlin): Das radioaktive Wismuth [Polonium] (mit Demonstration). Pomeranz (Wien): Thema vorbehalten. Die Abteilungen 5 (Angew. Chemie) und 12 (Physiologie) zu: Siegfried (Leipzig): Ueber Peptone. Die Abteilung 8 (Mineralogie) zu: Meyerhoffer (Berlin): Ueber tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits. Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 2 (Physik) zu: Billitser (Wien): Colloidale Metalle. Kahlbaum (Basel): Die Absorption der Röntgenstrahlen (mit Demonstration). Stark (Göttingen): Der chemische Charakter der Gasionen. Traube (Berlin): Beitrag zur Theorie von Van der Waals. Von Abteilung 15 (Geschichte der Naturwissenschaften) zu: Richter (Berlin): Zur Geschichte des Jod.

5. Abteilung: Angewandte Chemie, einschl. Agrikulturchemie und Nahrungsmittel-Untersuchung. Einführende: Dr. Reinhard (Karlsbad). Hofrat Prof. Dr. Gintl, Oberinsp. Prof. Dr. Brunner (Prag). Direktor Redtenbacher (Marienbad). Schriftführer: Ing. Fesendorfer (Karlsbad). Adj. Dr. Fortner, Assistent Pollak (Prag). 1. Baumert (Halle a. S.): Ueber direkte Stärkebestimmung. 2. Jolles (Wien): Ein Beitrag zur Milchuntersuchung. 3. Langer (Prag): Welche Eigenschaften charakterisieren den reinen Bienenhonig? 4. Lebbin (Berlin): Eine Methode für die Untersuchung von Rostkaffee. 5. Wagner (Leipzig): Ueber einheitliche Titersubstanzen. [Gemeinsam mit Abteilung IV.] Exkursion (gemeinschaftl. mit Abt. IV etc.) nach Aussig a. E. (Chem. Grossindustrie). Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 3 (Ingenieurwissenschaften) zu: Schmitz (Berlin): Ueber die Anwendung der Kälte in der Nahrungsmittel-Industrie. Von Abteilung 4 (Chemie) zu: Siegfried (Leipzig): Ueber Peptone. Von Abteilung 12 (Physiologie) zu: Cremer (München): Ueber die Bildung von Dextrose aus Glycerin und Fett im Tierkörper. Rosemann (Greifswald): Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Milch. Von Abteilung 27 (Tierheilkunde) zu: Sturch (Wien): Die chemischen Unterschiede der Milch unserer Haustiere. Von Abteilung 28 (Pharmacie) zu: Jolles (Wien): Einiges über die chemische Blutuntersuchung.

8. Abteilung: Mineralogie und Geologie. Einführende: Stadtgeolog Ing. Knett (Karlsbad). Prof.

Dr. Wähner, Prof. Dr. Pelikan (Prag). Prof. Dr. Hibseb (Tetschen). Schriftführer: Assist. Dr. Gareis, Assist. Irgang, Assist. Pohl (Prag). 1. Becke (Wien): Das böhmische und das ungarisch-siebenbürgische Eruptivgebiet. Ein chemisch-petrographischer Vergleich. 2. Bernegan (Hannover): Ueber die Eisen- und Schwefelthermen im Thalkessel von Furnas (Azoren). 3. Graber (Böhm.-Leipa): Geotektonik des südlichen Böhmerwaldes. 4. v. Hasslinger (Prag): Ueber die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen. [Gemeinsam mit Abt. IV.] 5. Tschermak (Wien): Die Salze der Karlsbader Therme. Die übrigen Vorträge dieser Abteilung bieten unseren engeren Fachgenossen wenig Interessantes. Exkursionen: I. Teil: Im Gebiete Karlsbads und der nächsten Umgebung: (Thermen, Granitkontakte, Basaltdurchbrüche, Erdbrände). Zettlits (Koalin). Altsattl (Oligocän) [Führung: Knett]. Falkenauer Becken [k. k. Oberbergkommissär Rotky], Königsberg (Tagbau und Brikettfabrik [Dir. Baelz], Kammerbühl (Vulcan), Franzensbad (Moor) [Knett]. II. Teil: Langugest bei Bilin (Prählst. Gräber), Teplitz (Prähist. Museum, Thermen) [R. v. Weinsierl], Rongstock (Böhm. Mittelgebirge) [Hibsch]. Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 4 (Chemie) zu: Meyerhoffer (Berlin): Ueber tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Lorenz, H. A. Sichtbare und unsichtbare Bewegungen. Vorträge unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Holländischen übersetzt von G. Siebert. Mit 40 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1902. Druck und Verlag Friedrich Vieweg & Sohn.

Das Werk enthält in der Form von sieben Vorträgen die Anwendung der Grundprinzipien der Mechanik auf das Gebiet der sichtbaren und unsichtbaren Bewegungen, also auf die wichtigsten Anschauungen und Theorieen der modernen Physik. Entsprechend der Tendenz des Verfassers jegliche Art der bekannten Bewegungen auf mechanische Prinzipien zurückzuführen, seben wir die gradlinigen und die krummlinigen, ferner die schwingenden Bewegungen abgehandelt. Hieran schliessen sich die Lichtschwingungen, die Molekularbewegungen, elektrische Erscheinungen und ein Kapitel über die Erhaltung der Energie. Schon aus dieser kurzen Inhaltsangabe lässt sich ersehen, dass keine wichtigere Erscheinung auf physikalischem Gebiete übergangen ist. Die Sprache des Werkes ist eine leicht verständliche und klare und somit jedem, der sich über die wichtigsten Anschauungen der modernen Physik unterrichten will aufs beste empfohlen.

Roloff, Dr. Max, Privatdozent an der Universität Halle, **Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation.** Berlin 1902. Verlag von Julius Springer. Preis 2 Mk.

Der Verfasser hat in vorliegendem Werkchen eine ausführliche Darstellung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation gebracht, in der insbesondere der vierte Abschnitt: »Einwände gegen die Dissoziationstheorie« von Interesse ist. Die bisherigen Ansichten über den Gegenstand sind in demselben in ausführlicher Weise zusammengestellt. Auf die Sache selbst einzugehen, müssen wir uns an dieser Stelle versagen. Einer unserer Mitarbeiter hat es sich zur Aufgabe gemacht, das Werk in einer ausführlichen Arbeit zu besprechen, die wir unsern Lesern bald zu bringen hoffen. Es sei deshalb an dieser Stelle nur auf das Erscheinen desselben aufmerksam gemacht.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21f. S. 14279. Glühkörper für elektrisches Licht. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. S. 15966. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen in der Luft erzengten schädlichen Stickstoff-Dioxyddämpfe. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. S. 16093. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe; Zus. z. Anm. S. 15966. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21g. D. 12584. Röntgenröhre. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 40b. St. 5502. Verfahren zur fabrikmässigen Gewinnung von flüssigem schmiedbarem Eisen beliebigen Kohlenstoffgehalts und von flüssigen Eisenlegierungen auf elektrischem Wege. Ernesto Stassano, Rom.

Kl. 21h. S. 14639. Elektrischer Lötkolben, dessen Heizkörper aus einem Gemisch von Leitern erster und zweiter Klasse bergestellt ist. Société Anonyme des Anciens Etablissements Parvillée Frères & Co., Paris.

Kl. 21g. Z. 3373. Lichtempfindliche Zelle. Johannes Zacharias, Charlottenburg, Spreestr. 19, und Ernst Ruhmer, Berlin, Friedrichstr. 248.

Kl. 40a. S. 14244. Verfahren zur Herstellung von metallisch reinem Theorium oder Yttrium oder Legierungen dieser Metalle. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. S. 16238. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzengten schädlichen Dämpfe; Zus. z. Anm. S. 15966. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 12i. G. 15733. Röhrenapparat zur Darstellung von Schwefelsäurehydrid nach dem Kontaktverfahren. Gesellschaft der Tentelew'schen Chemischen Fabrik, St. Petersburg.

Kl. 12k. B. 31097. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. Zus. z. Anm. B. 29706. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim.

Kl. 21b. Sch. 17241. Verfahren zur Beschleunigung der Diffusion bei elektrischen Stromsammlern. Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn, A.-G., Zürich.

Kl. 21f. B. 30012. Schaltungsweise für Elektrolytglühkörper. Heinz Bauer, Berlin.

Kl. 21c. S. 16269. Schmelzsicherung, deren Schmelzfaden zum sicheren Löschen des Lichtbogens sich in einem Oelbade befindet. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Erteilungen.

Kl. 12i. 133 759. Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21b. 133 902. Trennungsgitter für Elektrodenplatten. Internationales Patent- und Maschinen-Ex- and Importgeschäft, Richard Lüders, Civil-Ingenieur, Görlitz.

Kl. 21b. 133 903. Verfahren zur Herstellung thermoelektrischer Säulen aus Schwefelkupfer. Eugène Hermite u. Charles Frien Cooper, Paris.

Kl. 21h. 133 906. Elektrischer Schmelzofen für hohe Temperaturen, namentlich für zahnärztliche Zwecke. Robert Wintnr, Elsässerstr. 60, u. Victor Pappenkeim, Schadowstr. 4/5, Berlin.

Kl. 40a. 133 909. Verfahren zur Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. The Pittsburgh Reduction Compsny, Pittsburgh.

Kl. 40a. 133 958. Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 40a. 133 959. Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 48a. 133 911. Verfahren zum dauerhaften Verzinnen von Kupfer und Messinggegenständen. Albert Kogel, Stuttgart, Lerchenstr. 40.

Kl. 21b. 134 024. Galvanisches Element nach Art des Meidingnr-Elements. Friedrich May, Halle a. S., Königstr. 13.

Kl. 21b. 134 175. Verfahren zur Herstellung von sehr porösen und steinharten Sammlerplatten. Dr. Zdzislaw Staneckl, Lemberg, Galizien.

Kl. 21c. 134 025. Verfahren zur Befestigung gut leitender Kontakte auf keramischen kohlhaltigen Widerstandskörpern. Ganz & Co., Eisengiesserei und Maschinenfabriks-Akt.-Ges., und Desider Szanka, Budapest.

Kl. 21c. 134 072. Widerstandssäule für elektrische Ströme Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. 134 027. Verfahren zur Vergrösserung der wirtschaftlichen Lebensdauer von elektrischen Glühlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. 134 180. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampen-Elektroden. Zus. z. Pat. 118 867. Deutsche Gesellschaft für Bremer-Licht, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21g. 133 991. Elektrolytischer Stromunterbrecher. Fa. W. A. Hirschmann, Pankow-Berlin.

Kl. 21h. 134 028. Elektrischer Ofen mit drehbarer Ofensohle. The Union Carbide Company, Chicago.

Kl. 40a. 133 975. Verfahren zum Polen von Blei, Kupfer und anderen Metallen mittels Wasserdampfes. Carl Haber u. Adolf Savelsberg, Ramsbeck i. W.

Kl. 21c. 134 404. Elektrische Schmelzsicherung, welche sowohl hinsichtlich der Stromstärke als auch hinsichtlich der Spannung unverwechselbar gemacht ist. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- u. Telegraphen-Werke, Berlin.

Kl. 21f. 134 241. Vorrichtung zur Bildung des Lichtbogens bei elektrischen Bogenlampen. Friedrich Engelhardt, Bayreuth, u. Leonhard Schneider, Kulmbach.

Kl. 40a. 134 244. Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen. Wilhelm Henneberg u. Hermann Pape, Hamburg, Hohe Bleichen 36.

Kl. 21c. 134 573. Isolirung für Elektrizitätsleiter und Verfahren zu ihrer Herstellung. Max C. Staehler, Charlottenburg, Friedbergstr. 9.

Kl. 21f. 134 665. Spiral- oder wellenformige Leuchtfaden aus Osmiumdrähten. Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 21h. 134 701. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Zusammenpressen von fein verteiltem Blei. Knickebocker Trust Company, New York.

Kl. 21h. 134 706. Verfahren zum Löten und Schweissen mittels elektrischen Lichtbogens. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 12g. 134 928. Verfahren zur Darstellung platinierter Kontaktsubstanzen. Dr. Wilh. Majert, Berlin, Alexandrinenstr. 110.

Kl. 12i. 134 929. Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. Siemens & Halske, Akt.-Ges. Berlin.

Kl. 21c. 134 752. Schaltung zum Laden von Sammler Batterien unter Spannungserhöhung der Dynamomaschine und unter Verwendung eines Doppelzellenschalters. Adolf Sengel, Darmstadt, Hölgesstr. 4.

Kl. 21c. 134 783. Flüssigkeitsanlasswiderstand für Elektromotoren. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. 134 756. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern. C. L. R. E. Menges, Haag.

Kl. 40a. 134 734. Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch feuerflüssige Elektrolyse. James Swinburn, London.

Kl. 48a. 134 861. Vorrichtung zum Heben und Senken der Kathoden zwecks Verdichtung der sich bei der Elektrolyse bildenden Niederschläge zwischen zwei Presswalzen. Amson Gardner Betts, Lansingburgh, V. St. A.

Kl. 48a. 134 862. Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink. Dr. Ludwig Mond, London.

Kl. 48b. 134 737. Verfahren zur Herstellung eines Metallüberzuges auf Aluminium. Hugo Jäger, Lüdenscheid.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21b. 177 855. Elementdeckel, der beim Aufsetzen auf das Element durch eine Zwischenlage von Filz o. dgl. abgedichtet wird. P. Jentsch & Boehmer, Berlin.

Kl. 21c. 177 828. Geschlossene Sicherungspatrone mit einfachem, kanalartigem, auf beiden Seiten durch Asbestpfropfen und kappenartige, aufgekittete Anschlussstücke geschlossenem Schmelzraume. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. 178 109. Edisonstöpselsicherung mit Verschlusspfropfen für die den Schmelzfaden enthaltenden Kanäle in der Nähe der Anschlussstücke. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. 178 111. Schalt- oder Kontakt-Apparate mit selbstleuchtenden Gehäusen, Griffen oder Druckknöpfen. O. v. Horstig, Saarbrücken.

Kl. 21c. 178 286. Blitzschutzvorrichtung für elektrische Linien, gebildet aus hinter einander geschalteten, durch Luftstrecken von einander getrennten Elementen mit nach oben zurücktretenden Oberteilen oder Ansätzen. Jean August Schoen, Lausanne.

Kl. 21f. 178 046. Bei Bogenlampen mit einem Sparer und nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung von gegen die Kohlen um ungefähr 90° versetzten, schrägstehenden Magneten mit dem Sparer. Korting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutsch-Leipzig.

Kl. 21f. 178 047. Bei Bogenlampen mit nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung eines schiffchenartigen Sparers mit an den Flachseiten desselben angeordneten X-förmigen Magnetschenkeln. Korting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21h. 178 530. Elektrischer Heizkorper mit emaillierten Drahten. Ernst Kries, Neuenrade.

Kl. 21 f. 178 049. Bei Bogenlampen mit nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung eines schiffchenartigen Sparers mit an den Flachseiten des letzteren auslaufenden Magnetschenkeln. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 048. Bei Bogenlampen mit nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung eines schiffchenartigen Sparers mit geneigt zu seinen Flachseiten verlaufenden Magnetschenkeln. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 090. Sparer für Bogenlampen aus magnetischen Material, welches durch einen oder mehrere Elektromagnete polarisiert ist und im innern Hohlraum ein magnetisches Feld erzeugt. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21 f. 178 116. Bei Bogenlampen mit übereinanderstehenden Kohlen die Anordnung einer Schutzwand über dem Lichtbogen. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 117. Bei solchen Bogenlampen, die mit einer über dem Lichtbogen befindlichen Schutzwand versehen sind, die Anordnung von Ventilationsöffnungen in dem oberen Gehäuseteil. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 118. Bei Bogenlampen mit nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung einer Schutzwand über dem Lichtbogen. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 119. Bei Bogenlampen die Anordnung einer beweglichen Schutzwand über dem Lichtbogen. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 120. Bei Bogenlampen die Anordnung einer auf den Lampenstangen festsitzenden Schutzwand. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 b. 178 945. Aufsatzglas zum Meidinger-Element, mit abschraubbarem Deckel, Füllöffnung, Einkerbung und am unteren Ende vorgesehener kleiner Oeffnung. Hermann Säker, Stargard i. Pomm.

Kl. 21 b. 178 985. Elektrischer Sammler, bei welchem dicke, positive Planté-Platten abwechselnd mit pastierten negativen Doppelplatten angeordnet sind. Alfred Meister, Berlin, Wilhelmshavenerstr. 43.

Kl. 21 f. 178 797. Transportabler elektrischer Beleuchtungskörper mit federndem Tragebügel, der beim Anheben automatisch den Stromschluss herstellt. Multiplex internationale Gaszünder-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

Kl. 21 f. 178 961. Elektrische Bogenlampe mit gegeneinander geneigt stehenden Kohlenstiften, bei welcher der Anker des Magneten oder einer anderen Regelungsvorrichtung mittels einer Zugstange und eines Winkelhebels die Entfernung der Spitzen beeinflusst. Anker-Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Leipzig-Lindenau.

Kl. 21 b. 179 168. Galvanisches Element, bei welchem die entweichenden Gase mit Hilfe von Rohren durch zwei Schichten aus Sägespänen od. dergl. geleitet werden, während ein drittes Rohr die Gase ins Freie führt. F. Eschenbuck, Berlin, Zossenerstr. 36.

Kl. 21 b. 179 286. Trockenbatterie für elektrische Leucht- oder Zündvorrichtungen, mit in der abdichtenden Masse eingebetteter Fassung für den Sockel der Glühbirne oder der Zündvorrichtung. Frau Caroline Schmidt, Charlottenburg, Wallstr. 9.

Kl. 21 b. 179 383. Zinkbecher für Trockenelemente unter Vermeidung seiner Lötnaht, aus einem Stück hergestellt. The Portable Electric Light Co., m. b. H., Berlin.

Kl. 21 b. 179 384. Elektrische Taschenbatterie in Form eines Zigarrenetuis o. dgl., bei welcher die Elemente mit dem einzuschiebenden Etuiteil zu einem Ganzen vereinigt sind. Albert Friedländer & Co., Berlin.

Kl. 21 b. 179 592. Elementenbecher aus riffelblechartig gerippter Lackpappe. J. P. Hahn, Nürnberg, Gostenhofer Hauptstr. 51.

Kl. 21 h. 179 284. Elektrischer Heizkörper, dessen Heizdraht um ein isoliertes Metallstück gewickelt ist. Fa. C. Schniewindt, Neuenrade.

Kl. 21 h. 179 424. Elektrische Heizvorrichtung aus einem vom elektrischen Strom durchflossenen Widerstandsdrähten bestehenden Heizkörper und einem hinter demselben angeordneten Zentrifugal-Exhaustor, welcher mit dem den Motor umschliessenden Kapselgehäuse ein Ganzes bildet. Alfred Seyferth, Berlin, Gr. Frankfurterstr. 50/51.

Kl. 12i. 179 670. Zur Elektrolyse von Chlormetallen dienender, mit Kohlenanode ausgekleideter Holztrog, in welchem die mit Bleifolie belegte, als Zylinder ausgebildete Kathode rotiert. George Jones Atkins, Tottenham.

Kl. 21 b. 179 923. Aus walmdachartigen Elektroden und auswechselbaren Schlammsammlern bestehende Sammlerbatterie, welche mittels in einander greifender Ansätze an den negativen Elektroden aufgebaut und mit einem zentralen, die Ableitungsfahnen aufnehmenden Schacht versehen ist. Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn A.-G., Zürich.

Kl. 21 f. 179 905. Elektrische Batterie für Taschenlampen mit einer an der Seite und einer in der Mitte der oberen Fläche der Batterie festgelegten Kontaktfeder. Allgemeine Vertriebs-Gesellschaft Krüger & Cie., G. m. b. H., Berlin.

Kl. 12i. 180 687. Karbidschmelzofen, bei welchem der als Elektrode ausgebildete Schmelzraum sich trichterförmig nach unten erweitert und die gegenpolige Elektrode von unten in erstere hineingeschoben wird. Christian Diesler, Koblenz.

Kl. 12i. 180 688. Elektrischer Schmelzofen zur Darstellung von Karbid, bei welchem der als Elektrode dienende Schmelzherd aus einem konisch ausgebohrten Kohlenstück besteht, in welches die andere gleichfalls als konisches Kohlenstück ausgebildete Elektrode hineinragt. Christian Diesler, Koblenz.

Kl. 12i. 180 689. Elektrischer Ofen zur Darstellung von Karbiden mit einem Rost, welcher aus kreisförmig angeordneten und Widerstände bildenden Kohlenstäben besteht. Christian Diesler, Koblenz.

Kl. 21 b. 180 354. Cement- oder Batteriegläser mit luftdicht schliessendem Deckel. Johann Wunde, Görlitz, Langestrasse.

Kl. 21 b. 180 571. Träger zur Aufnahme des Depolarisators galvanischer Elemente, bestehend aus dünnen, an beiden Enden mittels Schrauben oder Metallvergusses zusammengefügten Metallstreifen. Gustav Adolph Wedekind, Hamburg, Neuerwall 43.

Kl. 21 b. 180 666. Trockenelement mit auf dem Element selbst angebrachter Lampe und federndem Kontakt. Albert Freund, Berlin, Neue Friedrichstrasse.

Kl. 21 c. 180 839. Widerstands-Element mit zwischen den Enden befindlichen Befestigungsansätzen. Elektrizitäts-Akt.-Ges., vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Kl. 21 c. 181 046. Flüssigkeitsanlasser mit sichelförmiger, um eine senkrecht zu ihr stehende Achse drehbarer Tauchelektrode und in möglichst grossem Abstande von der Sichelspitze im Flüssigkeitsbehälter angeordneter Gegen-Elektrode. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. | Heft 7. | Oktober 1902.

VERFAHREN ZUR VORWÄRMUNG DER BESCHICKUNG ELEKTRISCHER ÖFEN.

Von *A. Minet* und *A. Neuburger.*

Die Vorwärmung der dem elektrischen Ofen zugeführten Beschickung wird auf verschiedene Weise ausgeführt; als Beispiel sei der Ofen von Louis Reuleux aufgeführt.

Der Zweck desselben besteht darin, die Materialien, welche durch die galvanische Wärme oder durch die elektrische Einwirkung, verbunden mit der Elektrolyse, zu zersetzen und zu schmelzen bestimmt sind, vor ihrer Ankunft in dem elektrischen Schmelzherd auf eine möglichst hohe Temperatur zu bringen.

Man verwendet zu diesem Zwecke einen nach Fig. 53 und 54 dargestellten Ofen mit drei Schächten $F F_1 F_2$, dessen obere Schachtwände senkrecht oder schräg angebracht sein können. In den Mittelschacht bringt man Koks oder Holzkohle.

In die seitwärts befindlichen Schächte bringt man die Erze und die Flussmittel.

Der Mittelschacht F ist mit Düsen T und die seitwärts befindlichen Schächte F_1 und F_2 sind mit Knallgasdüsen C versehen. Diese Düsen sind genügend von den Elektroden E und ihrem Wirkungskreis entfernt angeordnet, damit der Wind u. s. w., welchen sie einführen, die Wirkung der Elektroden nicht beeinträchtigt.

Durch die Düsen T wird atmosphärische Luft und durch die Knallgasdüsen C Steinkohlengas oder Wasserstoffgas oder ein flüssiger Brennstoff eingeblasen. Die durch die Düse T eingeblasene atmosphärische Luft verbrennt einen Teil des Koks oder der Holzkohle, welche sich im Mittelschacht befindet, und erhitzt auf diese Weise den anderen Teil der Kohle oder des Koks.

Das durch die Düsen C eingeblasene Gas heizt die zu zersetzenden Materialien (Erze und Flussmittel), welche sich in den seitwärts gelegenen Schächten befinden.

Nach unten zu vereinigen sich die drei Schächte zu einem einzigen und schliessen sich an einen elektrischen Reduktionsherd an.

Sowie die Materialien in dem Schmelzherd reduziert werden und die Erzeugnisse aus demselben in die freie Luft fliessen, werden dieselben in dem Schmelzherd durch neue Materialien ersetzt, welche, anstatt wie gegenwärtig kalt, stark erhitzt in denselben

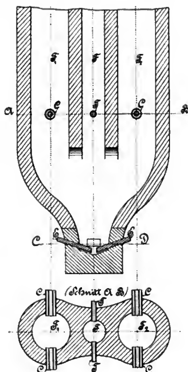


Fig. 53.

kommen. Da der durch einen Brennstoff erzeugte Wärmeertrag viel weniger kostspielig ist, als derjenige, welcher durch Elektrizität erzeugt wird, so werden dadurch die Selbstkosten der erzeugten Metalle wesentlich billiger.

Für die Erhaltung der Wände des Ofens und besonders derjenigen des Mittelschachtes kühlt man dieselben ab, wenn es nötig ist, sei es durch eine Bewässerung oder durch in den Wanden angebrachte Röhren, in welchen man fliessendes Wasser zum Umlauf bringt.

Während aber nach der eben beschriebenen Bauart nur eine doppelte Wärmeentwicklung möglich ist und die Vorwärmung der zu behandelnden Stoffe durch die Verbrennung von Kohle oder Knallgas in dem eigentlichen elektrischen Ofen selbst vorgenommen wird, soll die vorliegende Anordnung eine dreifache Wärmeausnutzung ermöglichen. Ausserdem ist bei derselben die Anordnung so getroffen, dass für die Ausnutzung der Stromwärme oder des Lichtbogens ein von der Vorwärmevorrichtung räumlich getrennter Ofen in Betracht kommt.

Im Gegensatz zu anderen Ofenformen, insbesondere dem soeben beschriebenen, bei denen eine Vorwärmung des zu elektrolysierenden Gutes vorgesehen ist, hat aber der elektrische Ofen nach vorliegender Anordnung auch noch eine solche Einrichtung erhalten, dass die Vorwärmung ganz nach Belieben in zwei oder auch nur in einer Temperaturstufe vorgenommen werden kann.

Der auf der Zeichnung in Fig. 55 und 56 im Schnitt und im Grundriss dargestellte elektrische Ofen ist unter dem besonderen Gesichtspunkte seiner Verbindung mit Hochöfen entworfen worden, um die heissen Gichtgase in doppelter Weise, einmal durch Ausnutzung ihrer hohen Eigenwärme und dann durch ihre Verbrennung zur Vorwärmung der in den elektrischen Oefen eingebrachten Beschickung, wo die Stromwärme oder der elektrische Lichtbogen die dritte Wärmequelle bildet, ausnutzen zu können.

Zu diesem Zwecke sind an den Längsseiten des eigentlichen elektrischen Ofens *W* je zwei Kammern *R* und *S* hinter einander angeordnet. Die Wandungen *B* der Kammern *S* sind mit Luftkanälen *V* versehen, deren Pfeifen *U* in die Kammern *S* abblasen, während die heissen Gase in diese Kammern *S* durch die Kanäle *C* oder C^1 und die Düsen *O* eintreten.

Diese Anordnung gestattet nun die Ausnutzung von heissen Gasen zum Zwecke der Vorwarmung der Beschickung in mehrfacher Art, je nachdem man höherer oder niedrigerer Temperaturen für das elektrometallurgische Verfahren benötigt.

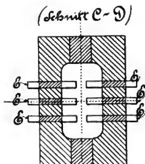


Fig. 54

I. Wenn man möglichst hohe Temperaturen im elektrischen Ofen *W* erzeugen und zugleich zur Verminderung von Stromverlusten und Wärmeverlusten das zu behandelnde Gut auf mehr als 1000° C. vorwärmen will, wird man, die Verbindung des elektrischen Ofens mit einem Hochofen vorausgesetzt, die heissen Gichtgase unmittelbar

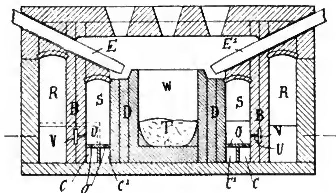


Fig. 55.

in die Kammern *R* einströmen lassen. Die Kammern *R* werden hierbei auf etwa 500° C. erwärmt. Die heissen Gichtgase ziehen dann durch die Kanäle *C* ab und gelangen aus diesen durch die Düsen *O* in die Kammern *S*, wo sie unter Vermittelung der durch die Kanäle *V* zugeführten und dort gleichzeitig vorgewärmten Luft zur Ver-

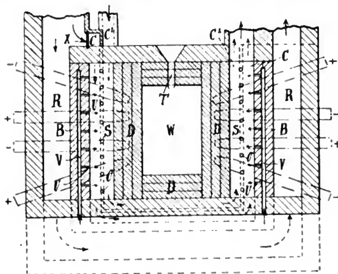


Fig. 56.

brennung gebracht werden. Hierbei steigt die Temperatur in den Kammern *S* auf etwa 1500°.

II. Für den Fall, wo man Hochofengase nicht zur Verfügung hat, die Dynamomaschine aber durch einen Gasmotor angetrieben wird, gestattet die eben beschriebene Bauart des elektrischen Ofens ohne irgend welche Abänderung dieselbe Anwendung wie im Fall I. Man lässt dann die Abgase

des Gasmotors durch die Kammern *R* hindurchtreten, und es findet dann ebenfalls eine Erwärmung dieser auf etwa 500° C. statt. Den Eintritt der nicht mehr brennbaren Abgase in die Kammern *S* verhindert man durch Absperren der Kanäle *C* vermittelst des Schiebers *X*. Um aber trotzdem die Kammern *S* auf eine höhere Temperatur zu bringen, leitet man durch die Kanäle C^1 Leuchtgas, Dowsongas, Wassergas u. s. w., wie es zum Betriebe des Gasmotors benutzt wird, und bringt dieses Gas in den Kammern *S* in der oben beschriebenen Weise zur Verbrennung.

III. Die heissen Verbrennungsgase aus den Kammern *S* können im Falle II zunächst wieder in die Kammern *R* geleitet werden, ehe sie in den Schornstein geleitet werden.

IV. Wenn man nur niedriger Temperaturen benötigt, kann man die heissen Hochofengase, die Abgase der Gasmotoren oder irgend welche anderen heissen Abgase, natürlich auch die des elektrischen Ofens selbst, nach einander die Kammern *S* und *R* durchstreichen lassen und erzielt so eine Vorwärmung des zu behandelnden Gutes auf etwa 500° C. und verhindert gleichzeitig Wärmeverluste durch Strahlung nach aussen.

V. Die ganze Anordnung des elektrischen Ofens mit seinen Seitenkammern gestattet auch die Zuführung der heissen Hochofengase, nachdem sie ihre vorwärmende Wirkung ausgeübt haben, unmittelbar in das Innere des elektrischen Ofens, wo man von ihrer reducierenden Wirkung Nutzen ziehen oder wo man sie unmittelbar über der Beschickung zur Verbrennung bringen kann.

Das Verfahren bildet den Gegenstand eines Patentes, für das die Ansprüche lauten:

1. Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen vermittelst heisser Abgase und brennbarer Gase, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase durch je zwei an den Längsseiten des Ofenschachtes hinter einander angeordnete Kammern geleitet werden, von welchen die dem Schacht zunächst liegenden Kammern zur Verbrennung der Gase, die beiden äusseren dagegen zur Einführung heisser Gase oder zur Abführung der verbrannten Gase zwecks Verhütung von Wärmeverlusten durch Strahlung dienen.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 zur doppelten Ausnutzung von brennbaren heissen Abgasen, z. B. Hochofengichtgasen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Gase zur Ausnutzung ihrer hohen Eigenwärme zunächst durch die äusseren Kammern geleitet und alsdann in den inneren Kammern verbrannt werden.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwecks geringerer Vorwärmung der Beschickung eine Verbrennung der Gase in den inneren Kammern nicht erfolgt.

ELEKTROCHEMISCHE BLEICHEREI.

In Heft No. 4, pag. 93 dieses Jahrgangs brachten wir eine kurze Notiz über ein neues elektrisches Bleichverfahren. Nach inzwischen eingezogenen näheren Erkundigungen handelt es sich hierbei weniger um eine neuartige Bleicherei selbst, als um einen originellen »Apparat-Elektrolyser« hierzu. — Dass eine Auflösung von gewöhnlichem Salz in Wasser, auf geeignete Art der Einwirkung des elektrischen Stroms unterworfen, kräftig bleichend wirkt, ist längst bekannt und sind auch schon die verschiedensten Einrichtungen, Salzlösung möglichst vorteilhaft zu elektrolysieren, versucht worden. Wir erinnern nur an den »Kellner-Elektrolyser« und die Kohlenapparate von Dr. Oettel. Elektrische Bleichflüssigkeit aus Salzlösung kann überall da Verwendung finden, wo Chlorkalk oder dessen Umsetzungsprodukte mit Soda bezw. Potasche (Eau de Javelle, Eau de Labaragne) gebraucht werden.

Bei dem höheren Preis, namentlich dieser letzteren Präparate, vermochten sich selbst die relativ ungünstig arbeitenden älteren Elektrolyser-Systeme hier Eingang zu verschaffen. Seit dem kolossalen Preissturz, den Chlorkalk vor wenigen Jahren infolge der Chlor- und Sodafabrikation auf elektrischem Wege erfahren hat, ist die Verwendung elektrischer Bleichflüssigkeiten wieder mehr in den Hintergrund getreten. Wenn trotzdem in zahlreichen Fällen, nämlich überall da, wo Salz und Kraft billig sind und die elektrische Bleiche Vorteile vor dem Chlorkalk bietet, diese nicht durchgedrungen ist, lag dies an den noch mit mancherlei Unzukömmlichkeiten

behafteten Apparaten — Elektrolysern — selbst, teilweise auch an den beträchtlichen Anschaffungskosten derselben. Bis heute ist kaum mehr als ein verschwindender Bruchteil des Chlorkalk-Konsums durch elektrische Bleichflussigkeit verdrängt worden.

Nun scheint aber auf diesem Gebiete ein respektabler Fortschritt gemacht worden zu sein, indem der in Nachstehendem näher beschriebene Apparat eine ungleich intensivere Ausnutzung des Salzes und der Kraft erreicht, als dies bisher möglich war. Die praktische Bedeutung dieses neuen Systems liegt darin, dass die Erstellungskosten der Bleichflussigkeit wieder auf ein Niveau herabsinken, das erfolgreich mit Chlorkalk zu konkurrieren vermag. — Nach uns von der Fabrik überlassenen Attesten, speziell aus Baumwollbleichereien, bewähren sich diese neuen Elektrolyser vorzüglich. Es wird dem System übereinstimmend das Zeugnis grösster Zuverlässigkeit, Reinlichkeit, Sparsamkeit und Dauerhaftigkeit gegeben und der geringe Salz- und Kraftverbrauch gegenüber anderen Systemen lobend hervorgehoben. — Die hervorragend elegante Bleichwirkung der damit erhaltenen Bleichflüssigkeiten mag wohl darauf zurückzuführen sein, dass infolge der weitgehenden Salzzersetzung verhältnismässig wenig unzersetztes Salz sich in jenen vorfindet, daher die Wirkung der Bleichsubstanz reiner zur Geltung gelangt.

Es ist schon darüber gestritten worden, was eigentlich dieses durch den elektrischen Strom aus dem Salze gebildete Bleichagens sein möge, und ist solches als identisch mit unterchlorigsaurem Natron ausgesprochen worden. Dieser Ansicht wurde andererseits entgegengetreten und die Wahrscheinlichkeit der Bildung von chlorigsaurem Natron (welches noch energischer bleicht als das Hypochlorit) oder gar elektrisch activierter Hypochlorite und Chlorite ins Feld geführt, so dass diese Frage noch unentschieden erscheint, was auch für die praktische Seite ganz gleichgiltig ist. Thatsache bleibt, dass in den meisten Fällen mit elektrischer Bleichflussigkeit bessere Resultate erhalten werden, als mit Chlorkalklösungen.

Figur 57 zeigt die Vorderansicht eines kleineren Bleichapparates. Auf einer Art Treppe sind sieben horizontal liegende Platten angeordnet. Jede dieser Platten stellt einen Elektrolyser für sich dar — bildet eine Einheit. In vorliegendem Falle absorbiert jede dieser Platten 7 Ampère bei 100 Volt, also ziemlich genau eine Pferdekraft. — Für grössere Betriebe sind Platten für 20 Ampere und 220 Volt, also 6pferdige Einheiten, in Verwendung. Die Zahl der Platten richtet sich nach der verlangten Leistungsfähigkeit des Apparates. So beanspruchen z. B. 60 solcher Platten eine Kraft von 360 Pferdestärken und produzieren in 24stündigem Betrieb täglich 1600 kg Chlor (gleichwertig 4500 kg Chlorkalk) bei 8000 kg Salzverbrauch. — Der kleine Apparat wie Figur produziert stündlich 1 kg Bleichchlor. Die Salzlösung fliesst aus einem obenstehenden Behälter in die

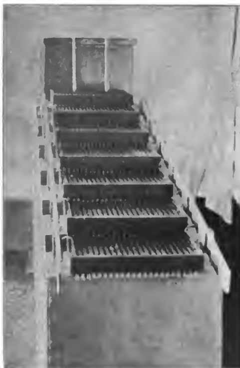


Fig. 57.
Ansicht des elektrochemischen Bleichapparates.

zu oberst liegende Platte, verteilt sich gleichmässig über diese, fällt dann auf die nächst tiefer liegende Platte, von dieser weiter und so fort, bis die Flüssigkeit auf der untersten Platte angelangt und von dieser in ein Sammelgefäss abläuft. Während die Salzauflösung dermassen kaskadenartig über die Platten fällt, fliesst der elektrische Strom in der Breitrichtung durch diese und zersetzt die Lösung. Es können Bleichflüssigkeiten mit 30 per Mille Chlorgehalt erhalten werden.

In der Regel genügen 12, 15, 20 ‰ Bleichchlorgehalt, indem auch diese Lösungen noch zehnfach mit Wasser verdünnt werden müssen, um mit dem Bleichgut (Baumwolle, Cellulose etc.) zusammen gebracht zu werden.

Bei näherer Betrachtung der einzelnen Elektrolyserplatten zeigt sich, dass jede derselben von 22 Furchen durchzogen ist, in welchen eigentümlich geformte Körper aus Platin-Iridium eingebettet sind. Diese dienen dazu, den elektrischen Strom in innigen Kontakt mit der in den Furchen dahinfliessenden Salzlösung zu bringen.

Die Platten selbst bestehen aus einem glänzend schwarzen, harten, ebonitähnlichen Materiale.

Die Wirkung des neuen Apparates scheint in erster Linie auf einem Verfahren zu beruhen, wonach die Salzlösung in dünne Flussigkeitsfäden verteilt und so der Einwirkung des elektrischen Stroms unterworfen wird (D. R.-P. 118450 und 121525). Daneben sind die Platin-Iridium-Körperchen derart beschaffen, dass die elektrisch polarisierten Flächen nicht, wie bei allen andern Elektrolysern, gleich gross sind, sondern im Gegenteil die chlor-polarisierte Elektrodenfläche eine mehrfach grössere Ausdehnung besitzt, als die wasserstoff polarisierte Fläche. Dieses ebenfalls wichtige Prinzip findet sich auf dem Gebiete der Bleichapparate hier zum ersten Male realisiert und ist in den meisten Staaten ebenfalls patentrechtlich geschutzt.

Ebenso sinnreich wie die Konstruktion der Platten selbst, ist die Art der Stromzuführung zu diesen, welche vor jedem Angriff vollkommen geschützt erscheint.

Möge sich dieser Fortschritt recht schnell und allgemein einführen, in Baumwollbleichereien, Zellstofffabriken, Papierfabriken, Waschanstalten. Auch zur Ausführung von elektrochemischen Operationen, wie Reduktionen, Oxydationen etc. scheint das System anwendbar. Wir haben in der elektrochemischen Industrie wenig Fälle von praktischem Interesse zu verzeichnen, wohl aber einen Ueberfluss mehr oder weniger grauer Theorien. Hier liegt frisch pulsierende, praktische Arbeit vor uns, auf die aufmerksam zu machen uns angenehme Pflicht ist.

M. G.

ELEKTROLYTISCHE SEKUNDÄRREAKTIONEN.

Von Prof. *Joseph W. Richards.* (Schluss.)

In jedem Falle wird das Salz herausgenommen oder geht in die Lösung über. Wir können die verschiedenen Stufen dieser Reaktion nicht analysieren, aber wir können die totale Bildungswärme der beiden Salze aus ihren Elementen entnehmen und finden ihre Differenz; z. B.:

(Cu, S, O_4, aq) = 198400 Cal. = primär,
(Fe, S, O_4. aq) = 235600 Cal. = sekundär.



Freier Ueberschuss = 37200 Cal.

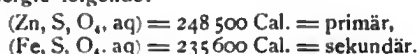
Daher ist die Zersetzungsspannung

$$Vd = \frac{-37200}{2 \times 23040} = -0,80 \text{ Volt.}$$

In diesem Falle hat daher die sekundäre Reaktion mehr Energie geliefert, als die primäre erfordert hat; eine Zersetzungsspannung wird nicht erfordert, aber die Anordnung liefert eine Spannung von 0,80 Volt und wirkt daher als eine Batterie mit jener elektromotorischen Kraft.

Beim Fällen von Zink aus Zinksulfat mit Eisenanoden, die von einer porösen Zelle umschlossen sind, ist die erforderliche Energie folgende:

(Zn, S, O_4, aq) = 248500 Cal. = primär,
(Fe, S, O_4. aq) = 235600 Cal. = sekundär.



Deficit (absorb.) = 12900 Cal.

Daher

$$V_d = \frac{12900}{2 \times 23040} = 0,28 \text{ Volt.}$$

Wenn eine unlösliche Verbindung an der Anode gebildet wird, so schützt sie entweder die Anode vor weiterer Oxydation, oder sie kann ein Nichtleiter sein und hindert den Strom. Wenn im oben erwähnten Aluminiumprozess Kupferplatten anstatt Kohlenanoden angewendet werden, wird Kupferoxyd gebildet, welches das darunter befindliche Metall schützt und noch den Strom leitet. (Cu, O) = 37200. Während das Oxyd sich bildet, wird die Spannung der Zersetzung reduziert zu

$$\frac{37200}{2 \times 23040} = 0,80 \text{ Volt;}$$

aber sobald dieser Ueberzug sich fortsetzt, geht dieser Vorteil verloren, und die ganze Zersetzungsspannung für Thonerde allein ist erforderlich.

Diese Reaktionen werden auch im grossen angewendet zur elektrolytischen Herstellung metallischer Verbindungen aus den Metallen selbst. Durch Elektrolysieren eines Bades von Natriumkarbonat mit einer Bleianode wird Bleikarbonat an der Anode gebildet, die infolge ihres losen Zusammenhanges beständig abfällt und eine frische Bleioberfläche darbietet. Diese dient als Basis mehrerer Versuche, reines Blei elektrolytisch herzustellen.

Wenn eine essigsaure Natriumlösung in ähnlicher Weise elektrolysiert wird, wird eine beträchtliche Menge von Bleikarbonat vermischt mit Hydrat gebildet. Metallische Sulfite werden dadurch hergestellt, dass die Metalle als Anoden in Hyposulfitlösungen angewandt werden, da die Reaktion wahrscheinlich eine solche ist, dass das Hyposulfitradikal S_2O_3 sich in S und SO_2 spaltet, wobei das erstere sich mit dem Metall verbindet. (Prozess Roepper und Richards.) Diese Methode dient dazu, um künstliches Sulfid von Quecksilber, Cadmium und Antimon herzustellen.

Ein geringer Unterschied ist bei der Anwendung von Bleistein, Cu_2S, als Anode in einem Bad von Kupfer-Sulfat vorhanden. (Marchesi-Prozess.) Das Kupfer wird durch das SO_4 Radikal gelöst, während der Schwefel frei wird und auf den Boden des Bades fällt. Die Spannung, welche bei der Vereinigung von Cu mit SO_4 entwickelt wird, neutralisiert genau die primäre Zersetzung in Cu und SO_4, so dass die reine Zersetzungsspannung in einem solchen Falle einfach diejenige ist, welche zur Zersetzung von Cu_2S in Cu_2 und S erforderlich ist.

Cu_2S ergeben aber 20270 Calorien, und daher beträgt die reine Spannung der Zersetzung 0,44 Volt.

Als Gegensatz sei hier erwähnt, dass bei Salom's Prozess ein metallisches Sulfit als Kathode zersetzt wird.

B. a) Ein Gas kann gebildet werden durch Einwirkung auf die Kathode, stets wenn die letztere einen Bestandteil enthält, der mit dem Kathion eine gasförmige Verbindung bilden kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn metallische Sulfide als Kathoden in Säurelösungen angewendet werden, indem also das Wasserstoffkathion mit dem Schwefel gasförmigen Schwefelwasserstoff bildet und sofort das Sulfid zu Metall reduziert. Das Gas wird sich zuerst im Elektrolyten auflösen, bis letzterer gesättigt ist, und nachher frei als Gas entweichen. Herr Salom hat sich diese Methode, Erze zu reduzieren, patentieren lassen und ist gegenwärtig an den Niagara-Fällen mit der Darstellung von Bleischwamm aus Bleisulfit-Erz beschäftigt.

Wenn Bleisulfit als Kathode in einem Bade verdünnter Schwefelsäure angewendet wird, wird Wasserstoff an der Kathode frei und reduziert das Sulfid zu Bleischwamm unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Die für die primäre Zersetzung erforderliche Spannung ist dem Wesen nach die gleiche wie für die Zersetzung von Wasser oder 1,50 Volt. Die sekundäre Reaktion schliesst die beiden Quantitäten ein.

(Pb, S)	= 18400	Cal.,	absorbiert.
(H_2, S, 99)	= 7300	»	zuerst entwickelt.
(H_2, S)	= 2700	»	später »
absorbiertes Deficit	= 11100	Cal.	zuerst
» »	= 15700	»	später.

Wenn die Operation beginnt, löst sich der zuerst gebildete Schwefelwasserstoff in der Säure, das Deficit ist 11100 Cal., und die sekundären Reaktionen an der Anode vermehren daher die Zersetzungsspannung nimmt zu um

$$V_d = \frac{11100}{2 \times 23040} = 0,24 \text{ Volt.}$$

Nachdem die Flüssigkeit mit Gas gesättigt ist, entweicht das letztere, und das vermehrte V_d wird

$$= \frac{15700}{2 \times 23040} = 0,34 \text{ Volt.}$$

Die absorbierte Spannung bei der Zersetzung im Bade ist daher 1,74 Volt am Anfang und 1,84 Volt bei regelmässiger Operation.

B (b) Wenn ein geschmolzenes Zinksalz mit einer Kupferkathode elektrolysiert wird, bildet das niedergeschlagene Metall mit dem Kupfer und den auf den Boden des Bades gefallenen Teilchen eine Legierung. Die im Bade absorbierte Zersetzungsspannung wird daher vermindert durch die Energie bei der Verbindung von Kupfer und Zink. Die am leichtesten schmelzbare Legierung, $CuZn_4$, bildet sich zuerst, und da ja seine Bildungs-

wärme 10143 Cal. beträgt (J. J. Baker), vermindert die Bildung V_d wie folgt:

$$\text{Verminderung v. } V_d = \frac{10143}{2 \times 23040} = 0{,}11 \text{ Volt.}$$

Beim Castner-Prozess zur Herstellung von Aetz-Natron besteht die Elektrolyse in der einen Zelle aus Salzwasser, wobei die Anode unzerstörbar ist und die Kathode aus einem Quecksilberbad besteht. Das Natrium wird vom Quecksilber mit grosser Intensität absorbiert.

Zersetzung von NaCl — (Na, Cl, 13 H_2O) = 97200 und $V_d = 4{,}22$
Verbindung von Na und Hg (Hg_6, Na) = 21600 und $V_d = 0{,}89$

Daher scheint es, dass die Zersetzungsspannung in dieser Zelle durch diese sekundäre Reaktion etwa um ein Volt verringert wird, also 4,22 — 0,89 = 3,33 Volt. Ich habe diese Zahl von 3,33 Volt selbst beobachtet.

In der andern Zelle des Castner-Apparates, wirkt das Natriumamalgam als Anode, der Elektrolyt ist Wasser und das entstehende Aetznatron geht in Lösung.

Die Reaktionen in dieser Zelle sind folgende:

Primäre Zersetzung des Wassers = 1,50 Volt.
Zersetzung des Amalgams = 0,89 »
Bildung u. Lösung von Aetznatron

$$\frac{Na_2, O, 99 = 155200}{2 \times 23040} = 3{,}37 \text{ Volt.}$$

Es werden daher bei der primären Reaktion 1,5 Volt absorbirt, bei der sekundären Reaktion 0,89 Volt oder im ganzen 2,39 Volt, während die andere sekundäre Reaktion, die Oxydation von Natrium zu Aetznatron und seine Lösung im Wasser 3,37 Volt erzeugt.

$$V_d = 1{,}5 + 0{,}89 - 3{,}37 = -0{,}89 \text{ Volt.}$$

Wir sehen also, dass beinahe ein Volt in dieser Hälfte der Zelle erzeugt wird. Die erste Hälfte erfordert 3,33 zur Zersetzung. Die bei der Zersetzung absorbierte Spannung beträgt daher für den ganzen Apparat 3,33 — 0,98 = 2,35 Volt.

B. c) Beispiele einer Verbindung des Kathions mit der Kathode zu einem festen Körper sind nicht zahlreich. Eins davon ist die Verbindung der Wasserstoffionen mit Platin oder Palladium zu einem festen Hydrid.

Die Reaktion ist:

(Pt_{36}, H_2) = 33900 Calorien,

und die entsprechende Verminderung der Spannung während dieser Reaktion ist

$$\frac{33900}{2 \times 23040} = 0{,}74 \text{ Volt.}$$

Diese Grösse hat oft das Messen der zur Zersetzung des Wassers notwendigen Spannung bei Anwendung von Platinelektroden erschwert.

Wenn Natriumionen sich in einer Menge von über 2 Prozent in einer Quecksilberkathode lösen, ist das Hg_6 Na nicht langer im Quecksilber löslich und scheidet sich als fester Körper aus.

Die Wärmemengen sind folgende:

(Hg_6, Na) = 21900 Calorien,
(Hg_6 Na, Hg) = 2900 »

Es scheint daher, dass wenn das flussige Amalgam gebildet ist, 2900 Wärme-Calorien entwickelt werden, als wenn das Amalgam sich als Hg_6 Na ausscheidet. Ist dies der Fall, so werden

$$\frac{2900}{23040} = 0{,}13 \text{ Volt}$$

weniger Zersetzungs-Spannung absorbiert als wenn das Hg_6 Na sich im Quecksilber löst; oder vielleicht wäre es richtiger zu sagen, dass die sekundäre Reaktion im ersteren Falle mehr unterstützt als im letzteren, nämlich durch 0,13 Volt.

IV.

Reaktion der Ionen auf den Elektrolyten.

A) An der Anode: Oxydierende, sauernde oder produzierende Wirkungen.

1. Bildung eines Gases.
2. Bildung eines festen, im Elektrolyten unlöslichen Körpers.
3. Bildung eines festen im Elektrolyten löslichen Körpers.

B) An der Kathode: Reduzierende Wirkungen.

1. Bildung eines Gases.
2. Bildung eines festen, im Elektrolyten unlöslichen Körpers.
3. Bildung eines festen, im Elektrolyten löslichen Körpers.

A. 1). Die Anionen haben allgemein eine säuernde oder oxydierende Wirkung, welche im allgemeinen als »perduzierend« bezeichnet werden möge, im Gegensatz zu der reduzierenden Wirkung der Kationen. Dieser Einfluss wird in der organischen Chemie zum Oxydieren von organischen Verbindungen sehr viel angewendet.

Die zu oxydierende chemische Verbindung wird in Wasser gelöst, Aetzkali oder ein saures Alkali je nach dem entsprechenden Fall hinzugesetzt und alsdann in eine poröse Zelle gestellt, die in ein grösseres, mit Säure oder Alkali gefülltes Gefäss taucht. Der Sauerstoff, der an der Anode im Atomzustande frei wird, wirkt auf

die organische Verbindung sehr kräftig ein und zwar viel kräftiger als freies Sauerstoffgas, und der Strom wird fortgesetzt, bis der erwünschte Grad der Oxydation erreicht worden ist.

Wenn die Wirkung zu stark ist oder zu lange dauert, wird fast jede organische Verbindung vollkommen oxydiert, ja sogar buchstäblich zu Kohlensäure oder Kohlenoxydgas und Wasser verbrannt. Eine gute Illustration dieser Wirkung ist, wenn CS_2 im Elektrolyten vorhanden ist und Sauerstoff frei wird. Diese Reaktion ist folgende:



$$CS_2 + 6\,O = CO_2 + 2\,SO_2;$$

eine grosse Energiemenge wird so frei und verstärkt den Strom, denn CS_2 ist eine endothermische Verbindung, deren Zersetzung Wärme freigiebt. Wir haben also die Energie wie folgt erzeugt:

Zersetzung von CS_2 zu C u. S_2	=	14 100 Cal.,
Oxydation von C zu CO_2	=	97 200 »
» » 2 S zu 2 SO_2	=	142 140 »
		253 740 Cal.

Dies gilt für 60; für 10 würde sie sein 42 290 und die Verminderung der Zersetzungsspannung, welche bei dieser Reaktion eintritt, ist

$$V_d = \frac{42\,190}{2 \times 23\,040} = 0{,}92 \text{ Volt.}$$

Im obigen Falle tritt auch eine sehr interessante sekundäre Reaktion an der Kathode ein, welche wir weiter unten in Betrachtung ziehen wollen.

A. 2). Ein Beispiel dieser Fällung einer unlöslichen Verbindung aus der Lösung durch die Wirkung des Anions ist die Elektrolyse der Lösung am Natriumhyposulfit, welche gelöstes Silberchlorid enthält. Der an der Anode frei werdende Schwefel bildet rasch einen schwarzen Niederschlag von Silbersulfid. Diese Methode dient zur Abscheidung des Silbers aus derartigen Lösungen.

Wenn eine Bleinitratlösung mit einer Platinanode elektrolysiert wird, bildet sich an der Anode ein Ueberzug von Bleisuperoxyd, PbO_2, was durch den oxydierenden Einfluss des Anions auf die Bleinitratlösung herrührt.

A. 3). Von diesem Beispiel, vom Oxydieren oder Perduzieren des Elektrolyten an der Anode, wird in den chemischen Industrien bedeutende Anwendung gemacht. Die desinfizierende Wirkung des Ableitungswassers ist ein besonderer Fall. Im allgemeinen ist Satz im Ableitungswasser in genügender Menge enthalten (wenn nicht, wird er zugesetzt), und die Flüssigkeit wird mit Aluminium oder Kohlen-Elektroden elektrolysiert. Chlorgas wird teilweise frei, und Hyposulfite werden durch die Wirkung des freigewordenen Sauerstoffes auf dem Natriumchlorid gebildet, so dass ein reichliches Desinfizieren resultiert.

Die Elektrolyse von Salzwasser verursacht die Bildung einer beträchtlichen Menge von Hyposulfit, und die Flüssigkeit kann alsdann als Bleichflüssigkeit verwendet werden. Dies ist das Prinzip des »elektrolytischen Bleichens«, welches in Papiermühlen und Baumwollenfabriken sehr viel angewendet wird.

Hypochloride können in einer Lösung über 50° nicht existieren, so dass, wenn die Elektrolyse des Salzwassers über jene Temperatur hinaus stattfindet und das an der Kathode entstehende Aetznatron frei zur Anode wandern kann, Chlorat entsteht.

Die Wirkung ist wahrscheinlich die, dass Natriumchlorid und Aetznatron augenblicklich zersetzt werden und an der Anode OH- und Cl-Ionen ergeben. Diese vereinigen sich zu HCl unter Freiwerden von Sauerstoff, und der letztere verwandelt das vorhandene NaCl in $NaClO_3$. Praktisch wird alles im Handel vorkommende Kaliumchlorat auf diesem Wege durch Nutzbarmachung dieser sekundären Reaktion dargestellt.

Das Anion wird oft vom Elektrolyten absorbiert und bildet eine höhere Verbindung. So schlägt eine Lösung von Kupferchlorür bei der Elektrolyse Kupfer an der Kathode ab, das frei gewordene Chlor dagegen verwandelt das Salz an der Anode in Kupferchlorid.



$$Cu\,Cl + Cl = Cu\,Cl_2 = 18\,755 \text{ Cal.}$$

Die primäre Reaktion (Cu, Cl) absorbiert 32 875 Cal. (4,42 Volt), die sekundäre dagegen entwickelt, wie oben, 18 755 Cal. (0,82 Volt), so dass die reine Zersetzungsspannung 0.6 Volt beträgt.

Diese Reaktion kann als Typus einer ganzen Reihe ähnlicher Wirkungen dienen, die fortdauern, bis ein Teil oder der ganze Elektrolyt auf diese Weise perduziert wird. Wenn andererseits das an der Kathode ausgeschiedene Metall von der so erzeugten perduzierten Verbindung angegriffen wird, wenn die letztere sich mit dem Elektrolyten mischt und zur Kathode übergeht, so erfolgt eine Rück-Reduktion in den ursprünglichen Zustand. So kann die Perduktion des Elektrolyten aktiv an der Anode vor sich gehen, und gleichzeitig auch die Reduktion derselben Verbindung aktiv an der Kathode. Das Ergebnis wird eine bedeutende Abnahme

im Betrage der an den Elektroden schliesslich zurückbleibenden Kationen und Anionen sein; der zurückbleibende Teil wird aber noch geringer sein als derjenige, welchen der Strom nach Faraday's Gesetz abscheiden würde.

In der That, wenn einige geschmolzene Salze elektrolysiert werden, so sind die Perduktion an der Anode, die Diffusion des perduzierten Salzes an den Elektrolyten und die Reduktion an der Kathode so wirksam, dass absolut keine Produkte des Elektrolyten unter gewöhnlichen Bedingungen gefunden werden können, und die Substanz scheint den Strom ohne Zersetzung zu leiten.

So wurde die anscheinend metallische Leitungsfähigkeit von geschmolzenem Bleijodid von Faraday beobachtet, aber schliesslich wie oben von Beetz erklärt; und so ist auch die Reaktion, welche bei der Herstellung des metallischen Natriums durch Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron auftritt.

Ueber 325° ist die auf den obigen Prinzipien beruhende Rückbildung so wirksam, dass beständig 1000 Ampère durch ein kleines Gefäss mit geschmolzenem Aetznatron geschickt werden können, ohne dass irgend etwas Natrium sich bildet, zwischen 310° und 320° dagegen wird Natrium im Ueberfluss erhalten.

B. 1). Wenn Wasser mit darin enthaltenem Schwefelkohlenstoff elektrolysiert wird, wirken die entstehenden Wasserstoffionen sehr stark auf das CS_2 an der Kathode ein; es bildet sich Methangas, CH_4 und Schwefelwasserstoff. Die Recktion ist folgende:



$$CS_2 + 8\,H = CH_4 + 2\,H_2S.$$

Das Wärmeäquivalent der sekundären Reaktion ist

Zersetzung der CS_2	14 400 Cal.,
Verbindung von H_4 und C	21 500 »
» » H_4 und 2 S	5 400 »
	41 300 Cal.
Für ein Atom H	5 160 Cal.

Daher Verminderungen

$$V_d = \frac{5160}{23\,040} = 0{,}22 \text{ Volt.}$$

Wenn wir diese Reaktion in Verbindung mit der sekundären Oxydations-Reaktion an der Anode betrachten, wird die Zersetzungsspannung durch die Anwesenheit des Schwefelkohlenstoffs um 0,22 Volt an der Kathode und um 0,92 Volt an der Anode, also im Ganzen um 1,14 Volt erniedrigt. Diese grosse Reduktion in der Spannung und das Freiwerden von Methan an der Kathode können beim Goldplattieren als nutzbringende Ergebnisse in Betracht kommen, wenn zu dem Bade Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt wird.

Die übrigen Beispiele der sekundären Reaktionen schliessen viele sehr wichtige chemische Prozesse ein. Das Kation kann auf den Solventen oder auf das zu elektrolysierende Salz einwirken; es kann im Bade lösliche oder unlösliche Verbindungen erzeugen. Da die allgemeine Wirkung reduzierend ist, so werden oft niedere Salze gebildet.

Wenn man z. B. Kupferchlorür CuCl elektrolysiert, kann das an der Anode freiwerdende Chlor sich mit dem Bade vereinigen und $CuCl_2$ bilden, und zwar so schnell, dass entweichendes Chlor fast nicht wahrnehmbar ist; das Kupferkation kann aber nicht auf CuCl einwirken, weil dieses die Verbindung des Kupfers mit dem geringsten Betrag von Chlor ist, und daher wird der normale Betrag an Kupfer ausgeschieden.

Wenn man andererseits eine Lösung von Kupferchlorid $CuCl_2$ elektrolysiert, sind die Bedingungen die umgekehrten. Die normale Chlormenge wird an der Anode frei, weil $CuCl_2$ zu irgend einer höheren Chlorverbindung nicht perduziert werden kann; an der Kathode jedoch wird das Kupfer grösstenteils, wenn nicht gänzlich das $CuCl_2$ zu CuCl reduzieren, und infolgedessen bleibt nichts davon an der Kathode übrig.

Wenn das Kathion ein leicht oxydierbares Metall ist, so kann es auf das im Elektrolyten vorhandene Wasser einwirken, Wasserstoff frei machen und ein Oxyd bilden, das oft in ein Hydroxyd übergeht, wenn es mit Wasser sich vereinigen kann. Die Alkalimetalle zersetzen Wasser schnell, und ihre Hydrate sind in Wasser löslich. Man erhält auf diese Weise Lösungen ihrer Hydrate oder Aetz-Alkalien. Wenn das Metall schnell zu einem unlöslichen Hydrate oxydiert, wie Magnesium oder Aluminium, wird die Kathode bald mit der weissen Oxydschicht bedeckt, und der Strom wird dadurch bisweilen unterbrochen.

Andere Reaktionen sind die Reduktion von organischen Verbindungen, indem man in ihre Lösungen etwas Natriumsalz bringt und sie dann in einer porösen Zelle elektrolysiert, wobei die Kathode in sie eintaucht. Die Reduktionswirkung ist stark und wird zu demselben Zweck benutzt wie die gewöhnliche Reduktion durch Natrium oder Zinkstaub oder andere reduzierende Reagentien.

B. 2) Ein vortreffliches Beispiel dieser Wirkung ist das Fallen von Gold an

der Kathode, wenn eine Lösung, die Kaliumgoldcyanid $K_2Au(CN)_2$ enthält, elektrolysiert wird. Hittorf bewies, dass dieses Salz sich folgendermassen zersetzt:



$$K_2Au(CN)_2 = \overset{+}{K} - \overset{-}{Au(CN)_2}.$$

Das Anion spaltet sich in CN-Gas, welches frei wird, und Au CN, das in Lösung geht. An der Kathode wirken die K-Ionen auf das in der Lösung befindliche Goldcyanid, woraus Gold niedergeschlagen wird, und zwar nach folgender Formel:



$$K + KAu(CN)_2 = Au + 2\,KCN.$$

Das Fällen des Goldes ist also eine rein sekundäre Reaktion. Die Wärmeangaben für Berechnungen sind mangelhaft.

Ein anderes Beispiel ist die Elektrolyse von Lösungen von Aluminium-Salzen, wie $Al\,Cl_3$. Die Aluminiumionen zersetzen das Wasser unter Bildung von Aluminiumhydrat. Die Reaktionen sind folgende:



Primär $2\,Al\,Cl_3 = 2\,\overset{+}{Al} - 6\,\overset{-}{Cl}$



Sekundär an der Kathode $2\,Al + 6\,H_2O = Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O + 3\,H_2$.

Die thermischen Reaktionen sind:

Absorbiert in der primären	$2\,(Al, Cl_3, 99)$	$= 475560$
Zersetzung von Wasser	$3\,(H_2, O)$	$= 207000$
Bildung von Aluminiumhydrat	$(Al_2, O_6, H_6$	$= 388800$
Reine, in der sekundären Aktion freiwerdende Wärme		181800

Die Zersetzungsspannungen sind daher:

$$\text{Primär } V_d \text{ absorbiert} = \frac{47560}{6 \times 23040} = 3{,}44 \text{ Volt.}$$

$$\text{Sekundär } V_d \text{ freigeworden} = \frac{181800}{6 \times 23040} = 1{,}32 \text{ Volt.}$$

$$\text{Reines } V_d \text{ in der Elektrolyse} = 2{,}12 \text{ Volt.}$$

Diese Reaktion wird bei der Elektrolyse von unreinem Wasser angewendet, nach Zusatz eines Aluminiumsalzes, wodurch das Wasser an der Anode oxydiert und gereinigt wird, und das an der Kathode gefällte Aluminiumhydrat führt die Unreinigkeiten mechanisch fort.

B. 3) Die Bildung von Alkalihydraten ist das beste Beispiel dieser Art sekundärer Reaktionen. Bei der Elektrolyse einer Natriumchloridlösung unter Anwendung nicht angreifbarer Elektroden erfolgt die primäre Zersetzung in Natrium und Chlor; die sekundäre Reaktion ist die Zersetzung des Wassers durch das Natrium.

Wir haben daher:

Primäre Zersetzung (Na, Cl, aq.)	= 96510 Cal.	= 4,19 Volt.
Zersetzung von Wasser	= 69000	
Bildung von Aetznatron	= 111810	
Reine Wärme der sekundären Reaktion	= 42810 Cal.	= 1,86 Volt.
Reine Wärme der primären und sekundären	= 53700 Cal.	= 2,33 Volt.

Diese Reaktion bildet die Grundlage mehrerer Prozesse zur Herstellung von Aetznatron aus Salzwasser, indem man zur Aufnahme des erzeugten Aetznatrons eine poröse Zelle verwendet.

Man kann also wohl sagen, dass man zum Verständnis sekundärer Reaktionen einen Einblick in die subtilsten Probleme der Elektrolyse haben muss. Diese Kenntnis kann nur durch ein eingehendes Studium der Chemie, durch eine vollständige Kenntnis mit elektrischen Experimenten, sowohl praktisch wie theoretisch, und durch eine Fähigkeit, zu sehen, zu denken und selbst zu forschen, erlangt werden.

DIE THÄTIGKEIT DES KAISERLICHEN PATENTAMTS AUF DEM GEBIETE DER ELEKTROCHEMIE WÄHREND DER LETZTEN 10 JAHRE.

Hüttenwesen, ausgenommen Eisenhüttenwesen (Klasse 40).

In Klasse 40 sind in den Jahren 1881 bis 1890: 673 Anmeldungen eingereicht worden, in den Jahren 1891 bis 1900: 919. Die Zahl der erteilten Patente beträgt für

die Jahre 1881 bis 1890: 344, für 1891 bis 1900: 408, d. i. auf 100 Anmeldungen 51 und 44.

Das Steigen der Anmeldungen und Erteilungen ist veranlasst durch die Entwicklung der Elektrometallurgie, auf welche fast ein Drittel der erteilten Patente kommt, durch die Fortschritte der Goldgewinnung und der Aluminiumgewinnung, sowie durch das Bestreben, aus sogenannten gemischten Sulfiden, d. i. Gemengen von silberhaltigem Bleiglanz und silberhaltiger Zinkblende, deren Verarbeitung bisher nicht ohne grosse Kosten und Metallverluste ausführbar war, die Metalle mit Vorteil zu gewinnen.

Die angemeldeten elektrometallurgischen Verfahren hatten, nachdem mit der elektrolytischen Kupferfallung schon fruher günstige Ergebnisse erzielt worden waren, hauptsächlich die Gewinnung von Aluminium, Gold, Silber, Zink, Nickel und Zinn zum Gegenstand. Besonders trat das Bestreben der Gewinnung von Zink mit Hilfe der Elektrolyse hervor, da bei diesem Metall infolge seiner leichten Oxydierbarkeit und seiner Neigung, sich schwammförmig oder in knospenartigen Gebilden auszuscheiden, die Schwierigkeiten besonders gross sind.

Die erfinderische Thätigkeit auf dem Gebiet der Goldgewinnung war hauptsächlich auf die Vervollkommnung des Cyanidververfahrens, sowie auf die Verbesserung der Gold-Amalgamation gerichtet. Die Amalgamation spielt in Deutschland keine Rolle, trotzdem sind hier zahlreiche Patente nachgesucht und erteilt worden auf die verschiedenartigsten Vorrichtungen, mit denen Gold unter Verwendung von Quecksilber aus Erzen, losen Geröllen und Sanden, auch aus Flussbetten und sogar aus dem Meerwasser gewonnen werden soll. Im Gegensatz zu der seit Jahrhunderten gebrauchlichen Amalgamation ist das Cyanidverfahren ein Kind der neuesten Zeit. Bei diesem Verfahren (Patent 47358 u. a.) wird das Gold, das sich im Zustand feinster Verteilung befinden muss, mit einer sehr verdünnten Lösung von Cyankalium oder Cyannatrium aus den Erzen oder aus den Abgängen der Amalgamation ausgelaugt und durch Zink oder auf elektrolytischem Wege aus der Lösung ausgefällt. Dieses Verfahren wurde von vielen Anmeldern weiter ausgebildet; sie strebten einesteils danach, die Auflösung des Goldes durch oxydierende oder andere Zusatze zu erleichtern, andernteils suchten sie die Fällung des Goldes von den Mängeln zu befreien, die hauptsächlich durch die unvermeidliche starke Verdünnung veranlasst werden. Auch mittelbar hat das Cyanidverfahren die Zahl der Anmeldungen erhöht, indem der ausserordentlich gesteigerte Bedarf an Cyanalkali die Ausarbeitung neuer Darstellungsverfahren veranlasste.

Die wesentlichen Neuerungen in der Gewinnung des Aluminiums, die Verfahren von Cowles, Héroult u. a. stammen aus dem Zeitraum von 1881 bis 1890, so dass die erfinderische Thätigkeit hauptsachlich auf die Verbesserung der bereits eingeführten Verfahren und Vorrichtungen beschränkt blieb. Auch hat man die Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums dadurch zu erhöhen gesucht, dass man Legierungen mit anderen Metallen herstellte, z. B. das Magnalium, eine Aluminium-Magnesium-Legierung (Patente 105502, 113935, 119643 u. a.).

Das Bestreben, die gemischten sulfidischen Erze in zweckmässiger Weise zu verarbeiten, ist durch die Entdeckung der grossartigen Blei-, Silber- und Zinkerz-Lagerstätten von Broken Hill in Australien (Mitte der achtziger Jahre) geweckt und um so lebhafter geworden, als man in den neunziger Jahren nach dem Abbau der leicht verhüttbaren Erze aus den oberen Teilen der Lagerstätten lediglich auf die Verhüttung der sulfidischen Erze angewiesen war.

Eine Neuerung in der Gewinnung des Bleies auf trockenem Wege brachte das Verfahren von Huntington und Heberlein (Patent 95601), bei welchem durch die mit Kalk gerösteten Erze in noch heissem Zustand Luft hindurchgeblasen wird.

Zu Klasse 40:	Jahr										Gesamtzahl
	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900	
Patentanmeldungen	68	82	63	82	105	74	105	136	101	103	919
Patenterteilungen	41	52	37	43	40	30	36	49	47	33	408
Auf 100 Anmeldungen kommen Erteilungen	60	63	59	52	38	41	34	36	47	32	44

Verarbeitung der Chloralkalien
(Klasse 12 i l, z. T.).

Die elektrolytische Zersetzung der Chloralkalien hat in dem Berichtsjahrzehnt noch keinen Abschluss erfahren. Bei dem Beginn dieses Zeitraums fanden nur vereinzelt Versuche statt zur technischen Verwerthung der wissenschaftlich bekannten Thatsachen, dass die Chloralkalien in wässriger Lösung durch den elektrischen Strom zunächst in ihre Bestandteile, Chlor und Alkalimetall, und mit nachfolgender Umsetzung in Chlor, Alkalihydrat und Wasserstoff zerlegt werden können; im Berichtsjahrzehnt ist dann aber eine Fülle von Patenten dazu nachgesucht und erteilt worden. In erster Linie kommt die elektrolytische Darstellung von Aetzkali in Betracht, da aus dem Chlorkalium wegen des höheren Aequivalents des Kaliums erheblich weniger Chlor zu bewältigen ist, als bei dem niedrigen Aequivalent des Natriums bei der elektrolytischen Zersetzung des Kochsalzes der Fall ist.

Der Vorgang bei der Elektrolyse besteht darin, dass zwei Elektroden, z. B. Kohle (Anode) und Eisen (Kathode), die mit den Polen einer Dynamomaschine verbunden sind, in einer Lösung des Halogensalzes (Elektrolyt) hangen. Durch den zwischen den Elektroden ubergehenden elektrischen Strom wird das Metallchlorid zersetzt, indem das Alkalimetall an die Kathode, das Chlor an die Anode wandert, wobei ersteres das Wasser zersetzt unter gleichzeitiger Bindung von Hydratwasser, so dass Alkalihydroxyd und frei werdender Wasserstoff entsteht. Für den Grossbetrieb wurden zuerst die Laboratoriumseinrichtungen zum Vorbild genommen, die zur Verhinderung der Wiedervereinigung des Chlors mit dem Alkalihydroxyd oder des Zusammentretens des ersteren mit dem Wasserstoff die beiden Elektroden durch ein Diaphragma trennten, einem Körper von verschiedenem Stoff, der die Wanderung der Ionen durch sich hindurch gestattet, die Elektrizitat nicht leitet, ihr aber zugleich wenig Widerstand entgegensetzt, und ausserdem nicht durchlässig für die entwickelten Gase ist, so dass das Chlor aus dem Anodenraum abgeleitet werden kann, während in dem Kathodenraum das Hydroxyd unter gleichzeitigem Entweichen des Wasserstoffs sich ansammelt. Auf elektrolytische Vorrichtungen zur Zersetzung von Chloralkalien mit Benutzung eines Diaphragmas wurde eine ziemlich grosse Anzahl von Patenten erteilt, die sich vornehmlich beziehen auf die Stromzuführung, auf die Stellung der Elektroden, auf die Zuleitung des Elektrolyten, auf die Abführung der Kathodenflussigkeit und der Gase (Patente 60755, 62912, 67754, 69461, 70727, 73964, 75033, 75917, 76047, 78539, 87338, 87676, 89782 u. s. w.). Schwierigkeiten erwuchsen sowohl aus der Natur der Elektroden als auch der Diaphragmen. Die Anoden, die fast ausschliesslich aus Graphitkohle hergestellt wurden, erwiesen sich als wenig widerstandsfähig, vornehmlich, weil die Kohle durch nascierenden Sauerstoff, der entweder bei einer mit der Halogensalzzersetzung gleichzeitig stattfindenden elektrischen Wasserzersetzung oder durch Zersetzung von zunächst gebildetem Hypochlorit entsteht, zu Kohlensäure oxydiert wird; das Suchen nach gut leitenden und dauerhaften Elektroden wird durch eine Reihe von Patenten veranschaulicht (Patente 58278, 65478, 68318, 68748, 71674, 78926, 90032, 92612). Die Diaphragmen setzten dem elektrischen Strom einen gewissen Widerstand entgegen und wurden infolge dessen und durch den Einfluss der gebildeten alkalischen Flussigkeit durchlöchert, so dass sie aufhörten zu wirken. Eine Anzahl erteilter Patente betrifft daher Verbesserungsvorschlage für Diaphragmen, die auf Auswahl besonderer Stoffe und auch auf besonderer Anordnung beruhen (Patente 63116, 64671, 71378, 73688, 78732, 79258, 80454, 82352, 85154, 86101, 88681, 89980, 117050).

Es war nicht moglich, die elektrolytische Zersetzung bis zur vollständigen Umwandlung des gelösten Alkalichlorids zu treiben, vielmehr konnte wegen der sonst in zu bedeutendem Masse stattfindenden Wasserzersetzung unter gleichzeitiger verringerter Leitungsfahigkeit des Elektrolyten nur $^1/_6$ bis $^1/_5$ des angewandten Chloralkaliums in seine Bestandteile zerlegt werden, so dass man genotigt war, eine schwierige Trennung des unzersetzten Halogensalzes von dem Alkalihydroxyd vorzunehmen. Deshalb und wegen der Unvollkommenheiten der Diaphragmen vermieden andere Erfinder die Anwendung der letzteren, indem sie als Kathode ein Metall auswahlten, das sich mit dem Alkalimetall verbindet. Durch den auf diese Weise erreichten Fortfall der sekundaren Wasserzersetzung wurde die Scheidung des Kathodenraums von dem Anodenraum unnötig, und die entstandene Verbindung des Alkalimetalls mit dem Kathodenmetall konnte ausserhalb der elektrolytischen Zelle zur Gewinnung des ersteren als Hydroxyd und zur Wieder

gewinnung des letzteren wieder getrennt werden, so dass nur eine beständige Ergänzung des zersetzten Halogensalzes vorzunehmen war. Als passendes Kathodenmetall erwies sich Quecksilber; dieses bildet mit dem Alkalimetall ein Amalgam, das mit Wasser zu Quecksilber, Alkalihydroxyd und Wasserstoff zerlegt wird. Diese Benutzung des Quecksilbers als Kathode war bereits früher bekannt geworden. Die erteilten Patente beziehen sich daher zumeist auf die Anordnung elektrolytischer Zellen mit Quecksilberkathode und auf die Einrichtungen zur Entfernung und Zerlegung des Alkalimetall-Amalgams. Insbesondere ist dabei das Patent 64409 zu erwähnen, welches zuerst die Anwendung von Kathoden schützt, welche aus einer fliessenden oder bewegten Quecksilberschicht gebildet werden, um auf diese Weise den Widerstand, welcher durch das abgeschiedene Wasserstoffgas und die elektromotorische Gegenkraft des abgeschiedenen Metalls erzeugt wird, zu überwinden. Dieser Weg erschien so gangbar, dass er in einer grossen Anzahl Patente weiter ausgebildet wurde (Patente 67851, 70007, 73224, 73304, 77064, 78906, 80212, 80300, 83539, 85360, 86567, 88230, 89902, 90637, 95791, 96020, 100560, 102774 u. s. w.).

Auch bei Anwendung von Quecksilberkathoden blieben störende Hindernisse. Wurden ruhende Quecksilberkathoden angewendet, so veranlasste das auf dem Quecksilber gebildete und auf seiner Oberfläche schwimmende Amalgam Störungen in der Stromleitung; auch verhinderte es das unter ihm liegende Quecksilber, sich mit dem gebildeten Alkalimetall zu amalgamieren. Wurden fliessende Quecksilberkathoden benutzt, so konnte eine volle Ausnutzung des elektrischen Stroms nicht erreicht werden, weil es nicht gelang, die Kathodenoberfläche in ihrer Grösse entsprechend der Anodenoberfläche auszubilden. Zudem erforderte die Beschaffung grösserer Mengen von Quecksilber einen erheblichen Kostenaufwand. Es wurde deshalb von einigen Erfindern versucht, ohne Diaphragma und mit Benutzung der gewöhnlichen Eisenkathode zu elektrolysieren (Patente 57670, 76115, 77349, 81792, 84547, 85818, 107917, 114739).

In ganz anderer Weise, als bisher angegeben, wird nach den Patenten 78001 und 79435 elektrolysiert, indem hier die Chloralkalien nicht in wasserlöslichem, sondern in feuerflüssigem, geschmolzenem Zustand als Elektrolyte verwendet werden. Es wird als Kathode geschmolzenes Blei benutzt, das mit dem Alkalimetall, ähnlich wie Quecksilber, eine Legierung bildet, die ausserhalb der Zelle beliebig zersetzt werden kann. Nach Patent 68335 bestehen die Kathoden aus Eisen oder Nickel, und durch Zusatz von Fluornatrium oder -kalium zu dem geschmolzenen Alkalichlorid soll bei eigenartiger Anordnung der Vorrichtung metallisches Natrium oder Kalium erhalten werden. Die Patente 70371, 73364, 107226, 117358 behandeln die Zersetzung der Alkalibleilegierung, sowie Elektroden für feuerflüssige Elektrolyse. Die dieser entgegenstehenden Schwierigkeiten sind in der Natur der bei der grossen Hitze anzuwendenden Vorrichtung und in grossen Verlusten an elektrischer Energie begründet.

Elektrotechnik (Klasse 21).

Das Verhältnis der Patenterteilungen zu der Zahl der Anmeldungen ist in Klasse 21 zurückgegangen. Während in den Jahren 1881 bis 1890 47 Patente auf je 100 Anmeldungen erteilt wurden, beläuft sich diese Ziffer für die Jahre 1891 bis 1900 nur auf 33.

Viele Anzeichen sprechen dafür, dass diese Verschiebung nicht auf eine schärfere Prüfung zurückzuführen ist, sondern dadurch sich erklärt, dass mit der günstigen Entwicklung der Industrie eine steigende Zahl von unberufenen Anmeldern auftaucht, welche, angelockt durch die hervorstechenden Erfolge einzelner Erfinder, den Versuch machen, Patente zu erlangen, ohne Erfindungen gemacht zu haben.

Diese Auffassung findet eine beachtenswerte Beleuchtung, wenn man einzelne, enger abgegrenzte Fachgebiete vergleicht. So haben in der Klasse 21b (galvanische Elemente, Akkumulatoren u. s. w.) innerhalb der Jahre 1898 bis einschl. 1900 nur 27 % aller Anmeldungen zu Patenten geführt, während sich die entsprechende Ziffer für Klasse 21e (elektrische Messgeräte) auf 48 % stellt. Die Erklärung kann ungezwungen in dem Umstand gefunden werden, dass im letzteren Fach hauptsächlich wissenschaftlich gebildete Fachmänner erfinderisch thätig sind, während das erstgenannte Gebiet rohen Versuchen leicht zugänglich ist, daher eine grosse Zahl von Unberufenen anreizt.

Auffallend ist, dass die in Klasse 21e ermittelte Verhältniszahl fast genau mit derjenigen übereinstimmt, die sich in den Klassen 42 und 83 (physikalische Instrumente und Uhren) in grosser Gleichmässigkeit ergiebt. Auch diese Gebiete werden in der Regel nur von Fachleuten im engeren Sinne bearbeitet.

Der ganze Zeitabschnitt von 1880 bis 1900 ist für die Klasse 21 von besonderer Bedeutung, weil er fast die vollständige Entwicklung der modernen Elektrotechnik umfasst. Seit 1880 bildet die Elektrotechnik ein selbständiges Industriegebiet. Das Wort »Elekrotechnik« ist selbst erst um diese Zeit von Werner Siemens erfunden worden. Vorbereitet war diese Entwicklung durch die kurz vorausgegangenen Erfindungen des Fernsprechers, der Glühlampe, der Differentialbogenlampe; rein äusserlich kennzeichnet sich ihr Anfang durch die Ausstellungen in Paris 1881, München 1882, Wien 1883. Ganz entsprechend macht sich in der Zahl der Patentanmeldungen im Jahre 1882 eine sprungweise Zunahme bemerkbar. Während ihre Gesamtzahl in den Jahren 1877 bis 1880 nur 405 und im Jahre 1881 195 betrug, steigt sie 1882 auf 335 und hält sich auf ungefähr der gleichen Höhe bis zum Jahre 1886.

Die Bedeutung dieser Zeit ist auch in Bezug auf den Inhalt der erteilten Patente zu erkennen; denn von allen Patenten, die, aus der Zeit von 1877 bis 1886 stammend, die längste mögliche Lebensdauer von 15 Jahren erreicht haben — ihre Zahl beträgt 27 —, stammen 15 aus den Jahren 1880, 1881, 1882.

Von allen 27 bis zum Ablauf der gesetzlichen Schutzfrist aufrecht erhaltenen Patenten beziehen sich 6 auf Akkumulatoren (aus 1881—1885), Faure, de Khotinsky u. a.

Wie sich der, seit 1896 bemerkbare Aufschwung auf die einzelnen Unterklassen verteilt, geht aus nachstehender, bis 1894 zurückgeführten Zusammenstellung hervor:

Klasse		1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900
21 b)	Galvanische Elemente, Sammler, Thermoelemete	106	153	136	216	242	197	208
21 c)	Leitungs- und Installationswesen	120	124	178	183	267	376	368
21 d)	Maschinen, Motoren, Verteilungssysteme	139	115	136	148	175	195	199
21 e)	Messtechnik	45	48	53	91	105	117	149
21 h)	Wärmeerzeugung	—	—	—	—	—	—	50

Das Gebiet der galvanischen Elemente und Akkumulatoren (Klasse 21 b) ist das einzige innerhalb der elektrotechnischen Klasse, das bereits den Höhepunkt in der Zahl der Anmeldungen überschritten hat. Wie bereits erwähnt, ist gerade dieses Feld ein Sammelplatz für zahlreiche Anmeldungen Unberufener; ihren zum Teil übertriebenen Hoffnungen hat die wirtschaftliche Ausbeute der erteilten Patente nur in vereinzelten Fällen entsprochen. Infolge dessen scheint allmählich eine Ernüchterung eingetreten zu sein und es hat nunmehr eine etwas ruhigere Entwicklung Platz gegriffen.

Da das Faure-Patent (19026) jahrelang in Deutschland nicht zur Geltung gebracht worden war, hatte sich neben dem Patent stillschweigend eine nicht unbeträchtliche Industrie entwickelt. Der spätere Besitzwechsel führte zur Anerkennung des Patents, und dieses hat von da an bis zu seinem natürlichen Ablauf die Akkumulatorenindustrie in Deutschland beherrscht.

Bei den in dieser Zeit erteilten Patenten handelte es sich daher nicht um die Grundlage der Sammler, sondern um Verbesserungen der Masseträger (z. B. Patente 54371, 61656, 63433, 74752), um Aenderungen in der Zusammensetzung und Formierung der Masse (Patente 75348, 78865, 80527 u. a.) oder um den äusseren Aufbau, die Gestaltung der Gefässe, Herstellung guter Stromzuführung u. s. w.

Der Wettbewerb zeitigte auch Versuche zur Herstellung von Sammlern nach dem älteren Plantétypus (Patente 66662, 84423, 86237, 86459 u. a.), von denen jedoch keiner zu einem Sammler von der Bedeutung des Fauretypus führte.

Als dann im Jahre 1896 das Faure-Patent durch Zeitablauf seine Gültigkeit verlor, häuften sich die Anmeldungen auf neue oder angeblich neue Zusammenstellungen und Mischungen zur Herstellung wirksamer Massen für elektrische Sammler in auffallender Weise.

Die inzwischen vereinzelt auftretenden Bestrebungen, andere Stoffe als Blei zur Grundlage eines elektrischen Sammlers heranzuziehen, erhielten einen lebhaften Anstoss durch die Einführung elektrischer Strassenbahnen und Wagen; man suchte nach einem Akkumulator, der möglichst leicht sein sollte. Neuerdings ist diese Aufgabe in den Patenten 110210 und 113726 behandelt worden.

Ferner bemühte man sich, die Widerstandsfähigkeit der Sammlerplatten gegen die in den Strassenbahnen auftretenden Erschütterungen zu heben, und kam dabei zum Teil wieder auf die nach Planté aus reinem Blei hergestellten Sammlerplatten zurück, denen durch Bearbeitung mit besonderen Werkzeugen oder durch besondere Giessverfahren auch auf chemischem Wege eine möglichst grosse Oberfläche gegeben wurde.

Ein Teil der Patente, die diese Bestrebungen veranschaulichen, fallt indessen in die Klassen 31 (Giesserei), sowie 48 und 49 (chemische und mechanische Metallbearbeitung).

Wenn auch die Sammler weitaus den grössten Raum einnehmen, so sind doch auch die galvanischen Elemente durch neue Erfindungen verbessert worden. Das Bedürfnis nach einer einfacheren Behandlungsart der für Fernsprecher und häusliche Zeichengebung benötigten Elemente hatte schon frühzeitig zur Erfindung der Trockenelemente Anlass gegeben (Patent 48448). Ihre weitere Ausgestaltung behufs Vereinfachung im Aufbau und Steigerung ihrer Leistungsfähigkeit und Lebensdauer war der Gegenstand vieler Patentanmeldungen (Patente 54251, 60868, 88613, 94673, 99573).

Andere nach Klasse 21b gehorige Aufgaben, wie die Ausgestaltung der Thermosäulen (Patente 59676, 59693) oder die Erzeugung von Elektrizitat unmittelbar aus Brennstoffen haben nach kurzen Anläufen eine auffallend spärliche Bearbeitung von Seiten der Erfinder erfahren (Patente 88704, 92327, 106231; 48829, 53868, 57316, 88327).

In deutlicher Weise spiegeln sich in den Patenten die Fortschritte wieder, die in Bezug auf den Aufbau des Ankers der Gleichstrommaschine und in Bezug auf die Verbesserung seiner Wirkungsweise gemacht worden sind. Ankerrückwirkung und Funkenbildung am Kommutator spielen eine sehr grosse Rolle in den Patentanmeldungen. Zur Beseitigung dieser störenden Nebenwirkungen sind teils besondere Wickelungsarten des Ankers, teils Hülfsspulen auf Polschuhen oder Magnetschenkeln, teils besondere Formgebungen der Polschuhe oder Hülfspole verschiedener Art herangezogen worden.

Einen breiten Raum im Gebiet elektrischer Messgeräte nehmen die Elektrizitätszähler ein.

Von Edison wurden zuerst die chemischen Wirkungen des Stromes zur Feststellung der gelieferten Elektrizitätsmengen benutzt, wobei entweder festes Metall niedergeschlagen wurde (Patente 16661, 18671, 20823, 23909, 24331, 47661, 76722, 103390, 105979), oder Gase entwickelt wurden (Patente 17921, 56092, 57090, 70506, 76392, 120812). Diese Art von Zählern wurde jedoch bald verdrängt durch solche, welche auf rein mechanischen Stromwirkungen beruhen. Unter den überaus verschiedenartigen Vorschlägen, die in dieser Richtung hervortraten, haben sich hauptsächlich drei Grundgedanken als bedeutungsvoll erwiesen, die Beeinflussung einer Uhr durch den zu messenden Strom, die Ausbildung eines Elektromotors als Zähler und die Verbindung eines irgendwie angetriebenen Laufwerks mit einem davon unabhängigen Messgerät in der Weise, dass die Angaben des letzteren in bestimmten Zeitabschnitten mechanisch zusammengezählt werden.

Die Eigenschaft des elektrischen Stromes, in Leitungswiderständen einen grossen Teil seiner Energie in Form von Wärme an die Umgebung abzugeben, hat in der Berichtszeit ausgedehnte technische Anwendung gefunden und zu einer grossen Anzahl von Patenten geführt, die die zweckmässige Ausführung dieser Energieumsetzung und Ausnutzung der entstehenden Wärme zum Bearbeiten von Metallen (elektrisches Schweissen und Löten), zum Heizen und Kochen und insbesondere in den elektrischen Oefen für manche, sonst schwer durchführbare Schmelzungen, sowie vor allem zur Darstellung des Calciumcarbids zum Gegenstand haben und die bis zum Jahre 1900 in den Klassen 12, 18, 32, 34, 36, 40, 49 u. a. zu finden sind. Seit 1900 sind alle Patente, soweit sie sich auf die besondere Art der elektrischen Wärmeerzeugung beziehen, in der Klasse 21h vereinigt.

Im Anschluss an Klasse 21 ist die in Klasse 48a behandelte Galvanoplastik und Galvanostegie zu erwähnen. Zu den meist besprochenen Neuerungen auf diesem Gebiet gehört der Vorschlag von Elmore, den elektrolytischen Niederschlag im Bade durch mechanischen Druck zu verdichten (Patente 49312, 59933, 63838, 64421, 67947, 71750, 71811, 71831). Es werden auf diese Weise u. a. nahtlose Kupferrohre von grossen Abmessungen hergestellt, allerdings mit beträchtlichem Zeitaufwand.

Zu Klasse 21:	Jahr										Gesamtzahl
	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900	
Patentanmeldungen	567	563	575	603	666	724	931	1213	1410	1565	8817
Patenterteilungen	231	209	229	246	254	211	230	265	439	590	2904
Auf 100 Anmeldungen kommen Erteilungen	41	37	40	41	38	29	25	22	31	38	33

REFERATE.

Ueber ein neues System der Entnahme von Gleichstrom aus Wechselstromnetzen. Franz Jos. Koch. (Elektrot. Zeitschr.) XII. 41.

Die genauere Kenntnis der Wechselströme datiert bekanntlich erst seit einigen Jahren. Während der Gleichstrom bereits in allen seinen Eigenschaften bekannt war, wusste man zuerst mit dem Wechselstrom nichts Rechtes anzufangen. Man hielt ihn lange Zeit für ein unerwünschtes Produkt der Induktion, und man war eifrig bestrebt, den Wechselstrom durch geeignete Kommutierung in einen Gleichstrom umzuwandeln. Dieses Gleichrichten des Wechselstromes erfolgt bekanntlich durch einen synchron rotierenden Stromwender. Dieses Verfahren stösst jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten, ausserdem ist es praktisch fast unmöglich, ein präzises Schliessen und Oeffnen des Stromes genau in den Momenten der Spannungsgleichheit zwischen Batterie und Lade-Impuls zu bewirken. Bei Zulassung stärkerer Ströme entstehen am Stromwender erhebliche Lichtbogen, welche die Kontaktteile zerstören und den Nutzeffekt ungünstig beeinflussen.

Das neue Verfahren von F. J. Koch zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom ist durch folgende Punkte wesentlich charakterisiert:

Zur Entnahme von Gleichstrom aus einer Wechselstromquelle verwendet der Verfasser einen synchron arbeitenden Unterbrecher, der äusserlich einem für starke Ströme und schnelle Arbeit eingerichteten polarisierten Relais gleicht, das in Fig. 58 schematisch dargestellt ist.

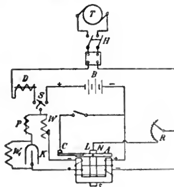


Fig. 58.

Wird dieser polarisierte Unterbrecher mittels eines Wechselstromes üblicher Periodenzahl erregt, so schwingt der Anker A bei geeigneter Gestaltung synchron zur Phase dieses Stromes, und der durch den Kontakt C geleitete Wechselstrom gleicher Phase wird innerhalb einer jeden Periode einmal geschlossen und unterbrochen. An den auftretenden Kontaktfunken kann man erkennen, dass Schliessung und Oeffnung nicht in die Augenblicke des Nullwertes der Wechselstromspannung fallen. Der zeitliche Verlauf des erhaltenen unterbrochenen Stromes kann mittels der Braun'schen Röhre beobachtet werden (s. E. T. Z. 1901, Heft 20). Bei dem so erhaltenen Strom eilt der Unterbrecheranker in seiner Phase der Wechselstromphase nach, wie die Kurven in Fig. 59 zeigen. Dieses Nacheilen ist eine Ursache der Selbstinduktion der Unterbrecherspulen, der Hysteresis des Eisens und der mechanischen Trägheit der Ankermasse.



Fig. 59.

Einen pulsierenden und intermittierenden Gleichstrom erhält man, wenn man in den Erregerweg in Serie mit den Unterbrecherspulen einen Kondensator schaltet; dabei muss dessen Kapazität so gewählt sein, dass sowohl die Selbstinduktion der Spulen unschädlich gemacht wird, als auch der Erregerstrom entsprechend der Hysteresis des Eisens und der mechanischen Trägheit des Ankers in seiner Phase der Hauptstromphase voreilt. Ist dies der Fall, so verschwinden auch die Kontaktfunken, oder der Strom nimmt die in Fig. 60 gezeichnete Kurvenform an. Die Schliessungs- und Oeffnungszeiten liegen genau in den Augenblicken des Nullwertes der Wechselstromspannung.

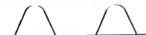


Fig. 60.

Um diesen Gleichstrom zur Ladung von Akkumulatoren verwenden zu können, wurden die Unterbrecherschenkel mit einer zweiten Bewickelung versehen und diese mit ihren Enden derart an die zu ladende Batterie gelegt, dass die Spannung der Batterie der induzierenden Wirkung des Wechselstromimpulses in Laderichtung entgegenwirkt. Bei geeigneter Dimensionierung dieser sekundären Bewickelung wird erreicht, dass nur der Spannungs-überschuss des Wechselstromnutzimpulses gegenüber der Batterieklemmenspannung kontaktschliessend wirkt, wodurch eine vollkommen automatische Regulierung des Unterbrechers auf Batteriespannung und ein vollkommen funkenloser Kontakt für alle Batteriespannungen erreicht wird. Die Schliessungs- und Oeffnungsmomente liegen genau in den Zeiten der Spannungsgleichheit zwischen Batterie und Wechselstrom. Infolge der zeitraubenden und umständlichen Abstimmung des Kondensators wurde die Kapazität relativ klein bemessen und die dadurch hervorgerufene Stromvoreile im Erregerweg durch eine Spule variabler Selbstinduktion auf das geeignete Mass zurückgeführt. Durch

Verschieben des Eisenkernes dieser Hilfsspule kann der Unterbrecher sofort auf funkenlosen Gang eingestellt werden.

Im Falle, dass die Klemmenspannung sich der Mittelstromspannung nähert, so werden die Schliessungszeiten gegenüber den Oeffnungszeiten sehr kurz, und der Anker führt eine stark hinkende Bewegung aus, die leicht Störungen verursacht. Diese würden dadurch vermieden, dass man vor den ganzen Apparat eine Drosselspule mässigen Potentials schaltet, welche zwar den schwachen Erregerstrom praktisch gar nicht beeinflusst, wohl aber während der Dauer des Kontaktschlusses eine Phasenverschiebung im ganzen Apparat und dadurch eine Verzerrung des Ladestromimpulses in der Richtung der Zeit, eine Ladepulsverlängerung herbeiführt.



Fig. 61.

Die in Fig. 61 punktiert gezeichneten Kurven stellen die Stromform dar ohne Anwendung der Drossel, die ausgezogenen mit Anwendung der Drossel. Sie zeigen, dass die Oeffnungs- und Schliessungszeiten gleiche Dauer besitzen. Die Drosselspule beeinflusst infolge ihrer Einschaltung vor den Apparat während der Dauer der Schliessungen sowohl den Haupt- wie den Erregerstrom in gleicher Weise.

Die Schaltung des Apparates ist in Fig. 58 schematisch dargestellt. Von der Wechselstromquelle T, welche durch den doppelpoligen Schalter H abgeschaltet werden kann, führt die eine Leitung durch die Hauptstromdrosselspule D nach dem dreikontaktigen Schalter S, mittels dessen sie gleichzeitig an den positiven Pol der zu ladenden Batterie und an die Unterbrecherbewickelung anschliesst. Gleichzeitig legt der Schalter S die sekundäre Schenkelbewickelung des Unterbrechers an die Klemmen der Batterie. Die andere Wechselstromleitung führt durch den Anlasser R zum Ankerlager L, von da durch den Anker A und Unterbrecherkontakt C zum negativen Pol der Batterie.

Die sekundäre Schenkelbewickelung ist mit ihren Enden unter Vorschaltung des Widerstandes W mit der Klemmen der Batterie B verbunden. Der Erregerstromweg zweigt vom Schalter S ab, führt durch den Kondensator K in den ihn überbrückenden Widerstand W, durch die variable Selbstinduktionsspule P zu den Erregerspulen und von da zur Wechselstromquelle zurück.

Ueber die praktische Ausführung des Apparates werden wir unseren Lesern später erschöpfende Angaben geben, sobald uns vom Verfasser nähere Details zugegangen sind.

Die Firma Nostitz & Koch in Chemnitz ist zur Zeit mit der Konstruktion eines Gleichrichters beschäftigt, der ermöglicht, einem Wechselstromtransformator einen niedrig gespannten Gleichstrom bis zu 500 Ampère für elektrochemische Zwecke zu entnehmen. Wir behalten uns vor, über diesen Apparat, der für unseren Leserkreis besonderes Interesse haben dürfte, z. Zt. eingehend zu berichten.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher. — Gebrüder Ruhstrat in Göttingen. — D. R. P. No. 127458.

In einer durch Ventil zu trennenden Flüssigkeitssäule sind zwei Elektroden, welche zweckmässig aus Akkumulatorenplatten bestehen, so angeordnet, dass die durch den Strom frei werdenden Gase eine andauernde Bewegung des Ventilkörpers und damit ein andauerndes Oeffnen und Schliessen des Stromes bewirken.

Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. — Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., in Berlin. — D. R. P. No. 127464.

Zur Herstellung von Nickelniederschlägen hat sich nachstehende Zusammensetzung des Bades als zweckmässig erwiesen:

Wasser	30 l
Nickelchlorür	0,4 kg
Natriumpyrophosphat	7,0 „
Chlorammonium	0,6 „
Natriumkarbonat	0,25 „
Ammoniumkarbonat	0,25 „

Die Wirkungsweise der einzelnen Stoffe ist die folgende: Das Natriumpyrophosphat bewirkt vornehmlich die Erzeugung einer stets blanken Angriffsfläche der Kontaktsubstanz. Natriumkarbonat und Ammoniumkarbonat stellen die unbedingt erforderliche alkalische Reaktion des Bades her und erzeugen durch ihre Einwirkung auf das Kontaktmetall den lokalen elektrischen Strom; Chlorammonium ist zur Erzeugung einer möglichst guten Leitfähigkeit, also als Leitsalz, angewendet. Die Verhältnisse müssen in ziemlich engen Grenzen eingehalten werden, wie sich durch vielfache Versuche ergeben hat. Es ist dagegen zulässig, die einzelnen Stoffe durch gleichwertige oder ähnlich wirkende Körper zu ersetzen, so dass also die Anwendung von Alkalipyrophosphaten oder Phosphaten, sowie von anderen Alkalikarbonaten oder alkalisch reagierenden Verbindungen gleichfalls zulässig ist.

Bei der Herstellung eines Kobaltbades ist das oben erwähnte Nickelsalz nur durch das entsprechende Kobaltsalz zu ersetzen.

Verfahren zur Herstellung von Kupfer-, Zink-, Messing-, Bronze-Niederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. — Elektro-Metallurgie, G. m. b. H. in Berlin. — D. R. P. No. 128319. (Zusatz zum Patente No. 127464.)

Wie bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent ist es auch hier erforderlich, dem Bade eine stark alkalische Reaktion durch Hinzufügung von Aetzalkalien o. dgl.

zu erteilen, um das Kontaktmetall stetig anzugreifen und zu lösen. Zur Verhütung von Metallabschneidung an dem Aluminium- oder Magnesiumkontakt wird hier ein Cyanalkali verwendet, jedoch nur in der gerade zur Reinerhaltung des Kontaktes erforderlichen Menge, wenn nicht sogleich der Metallniederschlag durch Fleckenbildung und Ungleichmässigkeit der Struktur leiden soll. Die Verwendung von Alkaliphosphat oder Pyrophosphat ist bei den Bädern zulässig, jedoch nicht erforderlich.

Verfahren zur Herstellung von doppelpoligen Gefässelektroden von bedeutenden Grössenverhältnissen. — Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn A.-G. in Olten, Schweiz. — D. R. P. No. 127482.

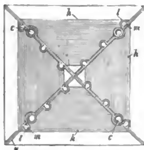


Fig. 62.

Die doppelpoligen Gefässelektroden werden in Teilstücken *h* hergestellt, welche an den zusammenstossenden verstärkten Rändern *v* Federn *m* bezw. Nuten *l* aufweisen. Erst am Verwendungsorte werden die Teilstücke zusammengesetzt und die Fugen sodann durch Vergiessen oder Verlöten oder Verstemmen der Ränder in bekannter Weise abgedichtet. Die Lager *c* dienen zur Aufnahme der die Gefässelektroden von einander isolierenden Körper, z. B. Kugeln.

Verfahren zur Herstellung der Nickeloxydelektrode bei alkalischen Zinksammlern. — Titus Ritter von Michalowski in Krakau. — D. R. P. No. 127662. (Zusatz zum Patente No. 112351.)

Das gemäss Patent 112351 zu oxydierende Nickelmetall wird auf Drahtnetze von Nickel aus Lösungen elektrolytisch niedergeschlagen, die ausser Nickel noch Zink, Eisen und ähnliche elektrolytisch abscheidbare Metalle enthalten. Die zusammen mit dem Nickel niedergeschlagenen Metalle werden darauf chemisch oder elektrochemisch entfernt, wobei ein poröses, aber fest zusammenhängendes Nickelgerüst zurückbleibt.

Verfahren zur Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. — D. R. P. No. 127727.

Die elektrolytische Darstellung von Azoxykörpern aus aromatischen Nitrokörpern in wässerig alkalischer Suspension vollzieht sich auch, wenn man die Elektrolyse ohne Diaphragma ausführt, und zwar zweckmässig unter Anwendung einer Kathode von grosser Oberfläche.

Galvanisches Element, bei welchem die stabförmige Kohlenelektrode am Boden und im Deckel des Elementgefässes festgestellt ist. — Wilhelm Erny in Halle a. S. — D. R. P. No. 127663.

Der Gefässboden besitzt eine kegelförmige Erhöhung *a*, auf welcher das Ende *b* der Kohlenelektrode aufruht und durch die übergreifende eng anschliessende

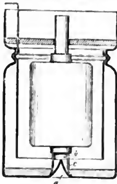


Fig. 63.

Gummihülse *c* festgehalten wird. Durch diese Massregel erreicht man, dass die Kohle im Batteriegefäss nicht hin- und herpendeln kann und zugleich vor Berührung mit dem sich am Boden absetzenden Zinkschlamm geschützt ist.

Elektrischer, durch Lichtbogenbestrahlung betriebener Ofen in Gestalt einer um ihre Schwingungszapfen drehbaren, geschlossenen Birne. — Ramon Chavarria-Contardo in Sèvres. — D. R. P. No. 127700.

Die Schwingungszapfen, um welche sich der einer Bessemer Birne ähnliche Ofen dreht, sind hohl ausgebildet, um durch sie hindurch die Elektroden in den Ofen einzuführen. Die Abdichtung erfolgt durch stopfbüchsenartige Abkühlungsmuffen derart, dass die Muffen sowohl das Vorrücken und Zurückziehen der Elektroden wie das Drehen der Zapfen am die Elektroden ermöglichen.

ALLGEMEINES.

Eine Schutzkleidung gegen die Gefahren der elektrischen Hochspannung hat Professor Nikolaus Artemieff, Lehrer der Elektrotechnik an der Universität Kiew und früherer Schüler der Technischen Hochschule zu Berlin, erfunden. Sie ist in Charlottenburg in den Fabrikräumen von Siemens & Halske der denkbar schwersten Probe unterworfen worden und hat sich aufs glänzendste bewährt. Das Prinzip der Schutzkleidung beruht auf der allbekannten Thatsache, dass der elektrische Strom sich stets den besten Leiter wählt und den weniger guten Leiter nicht berührt. Von diesem Gedanken ausgehend, konstruierte Professor Artemieff mit Hilfe seiner Frau aus feinem Messinggewebe einen Anzug, der ihn vom Kopf bis zu den Füssen, ferner auch die Hände und das Gesicht vollständig einschliesst und begann dann im Laboratorium seine Experimente. Statt sich also, wie bisher üblich war, mit Gummihandschuhen und -Stiefeln möglichst zu isolieren, d. h. sich in einen schlechten Leiter zu hüllen, wählte er zu seiner Schutzumhüllung gerade einen guten Leiter, darauf ver-

trauend, dass der elektrische Strom diesen Leiter annehmen und den schlechten Leiter, den menschlichen Körper, verschmähen werde. Seine Experimente im Kleinen fielen so zu seiner Zufriedenheit und der seines Assistenten aus, dass er beschloss, die Versuche im Grossen anzustellen. Zu dem Zwecke kam er nach Berlin und trat mit Siemens & Halske in Verbindung, in deren Charlottenburger Fabrikanlage die Versuche kürzlich vor einer geladenen Gesellschaft stattfanden. Mit seiner Schutzkleidung angethan, sog Professor Artemieff aus Hochspannungsleitungen von 150000 Volt meterlange Funken und ganze Feuergarben, nahm die beiden Pole dieser Leitung in die Hände und liess den Strom durch sich, d. h. seine Kleidung hindurch gehen. Ferner hielt er einen Strom von 200 Ampère eine ganze Weile, 450 Ampère vorübergehend aus, wobei er nur ein Hitzegefühl an den Händen und unter dem Arme, wo seine Schutzkleidung etwas defekt war, verspürte.

(Kraft u. Licht, Düsseldorf.)

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Rüdorff, Dr. Fr. Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Völlig neu bearbeitet von Dr. Robert Lüpke, Oberlehrer am Dorotheenstädtischen Realgymnasium zu Berlin. Mit 294 Holzschnitten und zwei Tafeln. Zwölfte Auflage. Berlin 1902. Verlag von H. W. Müller. Preis 5 Mk.

Unter allen Lehrbüchern der Chemie hat sich das Rüdorff'sche wohl mit am besten eingeführt, weist es doch so viele Vorzüge auf, wie selten ein anderes Werk. Die neue Auflage ist fast gänzlich neu bearbeitet, doch sind die Prinzipien, die das Werk selbst so viele Jahre hindurch auszeichnen, beibehalten worden. Entsprechend den Fortschritten der Wissenschaft wurden die Grundlehren der Thermochemie, der Elektrochemie und der Photochemie eingefügt. Freilich scheint uns der Verfasser, der ja unsern Lesern durch sein Werk »Elektrochemie auf experimenteller Grundlage« rühmlichst bekannt ist, etwas zu weit gegangen zu sein. Die Ionentheorie steht noch lange nicht so über allen Zweifeln erhaben da, dass man sie den Schülern einfach als Axiom predigen kann. Es gehört schon ein sehr bedeutendes Wissen und ein tiefes Eindringen in die Sache dazu, um speziell auf diesem Gebiete Theorie und Hypothese von einander zu scheiden. Vor einem kritiklosen Auditorium, wie Schüler es vorstellen, sollten nur solche Lehren vorgetragen werden, deren Wahrheit über jeden Zweifel erhaben ist. Im übrigen können wir bestätigen, dass auch die neue Auflage ein wertvolles Werk für den Unterricht darstellt, insbesondere schon deshalb, weil in ihr der Technologie und den naturwissenschaftlichen Grundlehren ein weiter Raum gewährt ist. Das Verzeichnis der Fremdwörter am Schlusse ist ja an und für sich eine verdienstvolle Arbeit, aber sie trägt dem Geiste der modernen Naturwissenschaft und Technik wenig Rechnung; es müsste gerade in den Schulen mit aller Macht darauf hingewirkt werden, dass diesen Disziplinen eine selbständige Stellung gewahrt wird, unabhängig von altphilologischer Pedanterie, die lange genug hemmend auf jeden Fortschritt eingewirkt hat.

Stark, Dr. Johannes, Privatdozent der Physik an der Universität Gottingen, **Die Elektrizität in den Gasen.** Mit 144 Abbildungen. Leipzig 1902. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis 12 Mk., geb. 13 Mk.

Das Werk ist eine verdienstvolle Zusammenstellung der gesamten, über den Gegenstand der Elektrizität in Gasen erschienenen Litteratur. Es ist eine Monographie von grösster Ausführlichkeit, die eine bewunderungswerte Summe von Arbeit in sich schliesst. Für jeden, der auf diesem Gebiete arbeiten oder sich über dasselbe unterrichten will, wird das Werk jeden erdenklichen Aufschluss bieten. In Anbetracht der Wichtigkeit der Arbeit kann man über einige Mängel derselben, so insbesondere darüber, dass manchmal zu weit ausgeholt ist und dass manchmal die Diktion der nötigen Klarheit entbehrt, wohl hinwegsehen, ebenso wie darüber, dass sich bei Berücksichtigung der Literatur, so sorgfältig sie auch vorgenommen ist, doch noch manche Lücken ergeben. Wir zweifeln nicht, dass das Werk infolge seiner Eigenart eine wertvolle Bereicherung der Bibliothek eines jeden Physikers darstellen wird.

GESCHÄFTLICHES.

Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Co., Baden (Schweiz). Auch für diese Gesellschaft hat die rückgängige Konjunktur einen empfindlichen Ertragsrückgang mit sich gebracht. Der Bruttogewinn beläuft sich, wie der »Elektrot. Anz.« mitteilt, einschliesslich der aus dem Vorjahre übernommenen 106408 Fr. auf 2958206 Fr. (im Vorjahre 4150783 Fr.), wovon 2514303 Fr. (i. V. 3258000 Fr.) den Bruttofabrikationsertrag und 186032 Fr. (i. V. 446264 Fr.) den Ertrag an Effekten und Beteiligungen darstellen. Da diese Effekten und Beteiligungen einen Buchwert von 7,69 Mill. Fr. (i. V. 7,50 Mill. Fr.) darstellen, so haben dieselben nur eine Verzinsung von 2,4 pCt. erbracht. Der Bericht weist darauf hin, dass die Dividende der Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Co. in Mannheim von 10 pCt. auf 4 pCt. zurückgegangen ist und dass die Tochtergesellschaft Motor in Baden überhaupt keine Dividende (i. V. 6 pCt.) verteilt. Zu Abschreibungen auf die Anlagekonten wurden 633680 Fr. (i. V. 473240 Fr.) verwandt bei gleichen Sätzen wie im Vorjahr; ausserdem wurden auf Effekten 204679 Fr. (i. V. 154064 Fr.) abgeschrieben, die Generalunkosten sind mit 1116290 Fr. (i. V. 1090541 Fr.) ebenfalls etwas höher als im Vorjahr; überdies waren für Zinsen 91137 Fr. auszugeben, während im Vorjahr eine Zinseinnahme von 118960 Fr. zu verzeichnen war. Der Reingewinn beläuft sich mithin auf 726158 Fr. gegen 2271008 Fr. im Vorjahre. Die Dividende wird mit 5 pCt. (i. V. 16 pCt.) auf das Aktienkapital von $12^1/_2$ Mill. Fr. beantragt, wobei der Gewinnvortrag von 101158 Fr. sich nur wenig verändert. Eine Reihe grösserer Anlagen wurde seitens der Gesellschaft abgeliefert; noch im Bau oder Fertigstellung befindlich sind die Anlagen in Lyon (zweiter Ausbau), das Elektrizitätswerk Besnau, Mailand (Erweiterung), städtische Centrale Frankfurt a. M. (Erweiterung), Centrale der grossherzoglichen Staatsbahn in Mannheim. Grosse Erfolge habe die Gesellschaft auf dem Gebiete der Dampfturbinen aufzuweisen. Bisher habe sie 17 Dampfturbinen mit den dazu gehörigen Dynamos für zusammen 20120 PS abgeliefert, darunter 5000 PS für die Frankfurter städtische Centrale, 8000 PS für Mailand etc. Rechnerisch habe aber die Fabrikation der Dampfturbinen das diesmalige Resultat zunächst nachteilig beeinflusst, indem darin ein positives Erträgnis dieser Abteilung noch nicht enthalten ist, während

alle Unkosten und Abschreibungen die Rechnung voll belasteten. Die Bilanz weist an Zugängen auf: Grundstückkonto 173 328 Fr., Gebäude 361 789 Fr., Arbeitsmaschinen 465 523 Fr., Werkzeuge 277 985 Fr. etc. Danach figurieren nunmehr Grundstücke mit 1,08 Mill. Fr., Gebäude 2,14 Mill. Fr., Arbeitsmaschinen 1,63 Mill. Fr., Werkzeuge 0,28 Mill. Fr. Materialien sind mit 2,11 Mill. Fr. und halbfertige Maschinen und Anlagen mit 1,97 Mill. Fr. bewertet, Effekten und Beteiligungen stehen, wie bereits erwähnt, mit 7,69 Mill. Fr. zu Buch. Der Posten setzt sich zusammen aus Besitz an Aktien der Mannheimer Brown, Boveri-Gesellschaft, der Gesellschaft Motor und der Beteiligung an der neu gebildeten Brown, Boveri-Gesellschaft in Christiania. In Bankguthaben waren bei Schluss des Geschäftsjahres 2,55 Mill. Fr. (l. V. 4,50 Mill. Fr.) vorhanden, und bei Debitoren standen 6,88 Mill. Fr. (l. V. 6,79 Mill. Fr.) aus, während sich die Verpflichtungen auf 8,36 Mill. Fr. (im Vorjahre 7,97 Mill. Fr.) beliefen, abgesehen von der 1,50 Mill. Fr. betragenden Anleihe. Die Reserve enthält 3,81 Mill. Fr. bei 12½ Mill. Fr. Aktienkapital.

Brown, Boveri & Co. Aktiengesellschaft, Mannheim. Der Bericht dieses Unternehmens bezeichnet den Umsatz wieder als befriedigend. Das Fabrikationskonto brachte 618 517 Mk. (im Vorjahre 792 413 Mk.), das Provisionskonto 90 146 Mk. (5 916 Mk.), wozu 5 387 Mk. (i. V. 0) Zinsen kommen. Dagegen stiegen die Generalunkosten von vorjährigen 274 317 Mk. auf 398695 Mk., die Ausgaben für Reparaturen von 16 307 Mk. auf 24 042 Mk., Abschreibungen (wieder 5 pCt. auf Gebäude, 10 pCt. auf Geleise und Arbeitsmaschinen, 20 pCt. auf Handlungsmobilien und Fabrikinstallation, 25 pCt. auf Fabrikmobilien, 40 pCt. auf Werkzeuge und 50 pCt. auf Modelle) erfordern insgesamt 106 040 Mk. (163674 Mk.), wonach 125 273 Mk. Reingewinn bleiben gegen allerdings vorjährige 340792 Mk., aber dies ohne den Vortrag von 23 692 Mk. (i. V. 0). Verwendet werden für die Reserve 7 500 Mk. (17 100 Mk.), für die Verteilung von 4 pCt. (l. V. 10 pCt.) Dividende auf 3 Mill. Mk. eingezahltes Aktienkapital (50 pCt. auf 6 Mill. Mk.), insgesamt 120 000 Mk. (300 000 Mk.), wonach 21 465 Mk. (23 692 Mk.) Vortrag bleiben. Zu der Bilanz ist zu bemerken, dass das Unternehmen sich an der neugegründeten »Turbinia, Deutsche Parsons Marine Aktiengesellschaft in Berlin« beteiligt hat. Von den 1 Mill. Mk. Stammaktien hat es 400 000 Mk. übernommen, die 2 Mill. Mk. Prioritätsaktien dagegen ganz, beides zunächst mit 25 pCt., einbezahlt und daher mit 600 000 Mk. verbucht. Die neue Gesellschaft bezweckt, die Dampfturbine System Parsons auch in Deutschland für den Schiffsbetrieb einzuführen, und übernahm daher die ausschliessliche Licenz auf die betreffenden deutschen Patente. Danach steht das Beteiligungskonto mit 515 000 Mk. zu Buch. Weiter verzeichnet die Bilanz u. a.: 1,03 Mill Mk. Grundstücke und Gebäude, 0,56 Mill. Mk Arbeitsmaschinen und Werkzeuge, 811 038 Mk. (524 691 Mk.) halbfertige Maschinen, Apparate und Installationen und 949 542 Mk. (1 019 899 M.) Materialien, 10 591 Mk. in Bar und 292 487 Mk. (640 557 Mk.) bei Debitoren, wogegen, abgesehen von dem Gewinn, Kreditoren von 359 759 Mk. auf 921 973 Mk. gewachsen sind. Zu der Vermehrung der Halb- und Ganzfabrikate um etwa 300 000 Mk. bemerkt der Bericht, dass es sich dabei grösstenteils um noch nicht abgerechnete, aber fest bestellte Anlagen handelt, während der Bestand an Vorratsmaschinen unverändert geblieben sei. Die Kreditoren seien bis auf einen geringen Betrag Guthaben des Stammhauses in Baden. Bankkredit habe man auch diesmal nicht beansprucht. Die Reserve enthält 317 100 Mk.

Die Firma Gebrüder Merz, Frankfurt a. M.-Bockenheim sendet uns ihren Katalog über Arbeiter-Schutz-Apparate, der eine reiche Auswahl der verschiedenartigsten Schutzbrillen, Kopfschutzmasken, Staubhelme, Kopfhelme u. s. w. enthält, deren Anwendung sich in manchen Branchen der elektrotechnischen Industrie ganz besonders empfehlen dürfte. Wir empfehlen das Studium dieses Kataloges unseren Lesern auf das Angelegentlichste.

Die **Chancen der elektrotechnischen Industrie in Oesterreich** werden in einer Abhandlung der „Volkswirtschaftl. Wochenschrift" als günstig geschildert. Die meisten Vorteile werde der Bau der Wasserstrassen bieten. Es sei bei dem heutigen Stande der technischen Entwickelung kein Zweifel, dass sowohl für die Traktion der Kähne, als auch für die Ueberwindung der Höhenunterschiede elektrische Kraft zur Anwendung kommen wird, gleichgültig, ob man sich für das Schleusensystem oder das System der schiefen Ebene entschliesst. Hier winkt aber der elektrotechnischen Industrie ein grosses Feld jahrelanger Bethätigung, und so ziemlich alle Gesellschaften rüsten sich schon jetzt, um einen entsprechenden Anteil an diesen Arbeiten zu erlangen. Am weitesten voran steht die Firma Siemens & Halske. Diese Gesellschaft hat sich mit einer Gruppe Prager Maschinenfabriken liiert, an deren Spitze die Maschinenfabrik Danek steht. Das Projekt basiert auf der einschienigen Lokomotive für die Traktion und der schiefen Ebene zur Ueberwindung der Höhenunterschiede. Die Grundzüge dieses Projektes sind schon bei dem von der Firma Siemens & Halske ausgeführten Teltower Kanal in Anwendung gebracht. Die Oesterreichische Union-Elektrizitäts-Gesellschaft ist mit einer Gruppe mährischer und niederösterreichischer Maschinenfabriken in Verbindung getreten; hier steht die Brünner Maschinenfabrik an der Spitze. Die Vereinigte Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft soll ebenfalls ein selbständiges Projekt einreichen, und zwar in Verbindung mit einem Konsortium Wiener Maschinenfabriken. Auch die Oesterreichischen Schuckert-Werke haben die Absicht, den Bau der Wasserstrassen zu konkurrieren. Der Gedanke liegt nun nahe, ob nicht diese Gesellschaften zumindest in der Frage der Wasserstrassen sich zu einem gemeinsamen Vorgehen vereinigen werden oder wollen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21f. St. 7218. Verfahren zur Bestimmung des Gasdruckes in Glühlampen. Dr. Johannes Stark, Göttingen.

Kl. 12o. C. 9853. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren. Dr. Martin Moest, Höchst a. M., kl. Brüningstr. 12.

Kl. 21f. S. 16082. Rauchfilter für Bogenlampen mit rauchbildenden Elektroden. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21b. A. 8213. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse von Sammlerelektroden. D. F. W. Schmidt-Altwegg, Frankfurt a. M., Niddastr. 90.

Kl. 21b. B. 31147. Galvanisches Doppelelement. Hermann Blev, Ilmenau i. Th.

Erteilungen.

Kl. 12i. 134975. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. Dr. F. Mehns, Königslutter.

Kl. 21c. 135162. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Widerstandskörpern aus Kohlenstoff und einer keramischen Grundmasse mit aufgebrannten metallischen Kontakten. D. Szanka und Ganz & Comp., Eisengiesserei und Maschinenfabriks-Akt.-Ges., Budapest.

Kl. 21c. 135163. Schmelzsicherung. Dr. Paul Meyer, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. 135010. Verfahren zur Herstellung elektrischer Lampen mit eingeschlossenem, dampf- oder gasförmigem, leuchtendem Leiter. P. C. Hewitt, New-York.

Kl. 21f. 135013. Verfahren zur Verminderung der Anlassspannung elektrischer Lampen mit leuchtendem, gas- oder dampfförmigem Leiter. Peter Cooper Hewitt, New-York.

Kl. 21f. 135166. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glüh-, Heiz- und Widerstandskörpern aus Leitern zweiter Klasse. Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21h. 135361. Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizkörper. Adolf Vogt, London.

Kl. 12i. 135615. Verfahren zur Darstellung von gepresstem Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch Elektrolyse von Wasser. C. Westphal, Steglitz b. Berlin.

Kl. 21f. 135632. Verfahren zur Herstellung höchst hitzebeständiger Kohlekörper oder Kohle enthaltender Körper. Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21l. 135759. Verfahren zur Herstellung einer Masse für elektrische Glühfäden für Vacuumlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges, Berlin.

Kl. 21h. 136152. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Friedrich Wilhelm Bühne, Freiburg in Br.

Kl. 21e. 136094. Durch Lichteinwirkung mittels lichtempfindlicher Zelle und Relais in Thätigkeit gesetztes elektromagnetisches Abschlussorgan für Gas oder elektrischen Strom. Emil Klebert, Eckertstrasse 11 und Ernst Ruhmer, Friedrichstr. 248, Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 12i. 181869. Apparat zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren, mit auf dem Pyritofen direkt aufgebautem Kontaktraum und besonderer regulierbarer Zuleitung der Reaktionsgase. Carl Daub, Antwerpen.

Kl. 12g. 181819. Vacuumexsiccator mit elektrischer Heizung. F. & M. Lautenschläger, Berlin.

Kl. 12i. 182027. Vorrichtung zum Ozonisieren von Gasen, bei der die einzelnen Batterien in einer Ebene und an einem gemeinsamen Gestell angeordnet sind, dessen Tragsäulen zur Aufnahme der Hochspannungsleitungen hohl ausgebildet sind. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12i. 182136. Carbidschmelzofen, bei welchem der als Elektrode ausgebildete Schmelzraum sich konisch nach unten erweitert, während die gegenpolige Elektrode bei Einleitung des Schmelzprozesses von oben her in dem Konus bewegt wird. Christian Diesler, Koblenz, Wöllersgasse 8.

Kl. 21g. 181756. Quecksilber-Unterbrecher für Funkeninduktoren, mit Stromunterbrechung im luftleeren Raum durch Druck seitens eines Elektromagnetankers auf eine Membran der Quecksilberbirne Torricelli'scher Röhren. M. Spuhr, Gera, Reuss.

Kl. 21g. 182070. Vorrichtung zur Feststellung der Durchdringungskraft von Röntgen- oder X-Strahlen, bestehend aus einer gleichmässig starken Metallplatte und einer anderen daran anliegenden aus anderem Material, welche stufenweise verdickt und mit Bestimmungszeichen versehen ist. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

Kl. 21b. 181904. Thermoelement, dessen Strom erzeugende Teile zum Zweck der Selbstkühlung aus Drahtgewebe gebildet sind. Franz Dallmeyer, Stuttgart, Kriegsbergerstr. 80.

Kl. 21b. 182064. Elektrodenhalter für Elemente, aus zwei mit Ansätzen versehenen Platten aus Isoliermaterial, die durch geeignete Einkerbungen kreuzförmig ineinander geschoben werden können. Wilhelm Wildt, Berlin, Chausseestr. 2E.

Kl. 21f. 182568. Bogenlampe mit übereinanderstehenden metallhaltigen Elektroden, von welchen die negative Elektrode oberhalb der positiven angeordnet ist. Robert Hopfelt, Berlin, Ansbacherstr. 33.

Kl. 21f. 182569. Bogenlampe mit übereinanderstehenden metallhaltigen Elektroden, bei welcher die negative Elektrode oberhalb der positiven angeordnet und die erstere dicht über dem Flammenbogen von einem aus Kohle oder Karborundum bestehenden Reflektor umschlossen ist. Robert Hopfelt, Berlin, Ansbacherstrasse 33.

Kl. 21h. 182489. Elektrischer Heizkörper, bestehend im emailliertem Pflanzenfaserstoffgewebe. Ernst Kries, Friedrichroda in Th.

BRIEFKASTEN.

Ueber die Verwendung der Fuchs'schen Mess-Methode in der Akkumulatorentechnik. In einem Vortrag des Herrn Dr. Liebenow (Zeitschrift für Elektrochemie, 21. August 1902, Seite 617) findet sich eine persönliche Bemerkung, welche ich auf Wunsch von befreundeter Seite richtig stellen will. — In meiner Eigenschaft als Leiter der Akkumulatorenfabrik in Oerlikon, welche vor zehn Jahren von der Akkumulatorenfabrik Aktien-Gesellschaft Hagen i. W.-Berlin käuflich erworben wurde, soll ich damals so vieles aus dem Laboratorium der Hagener Fabrik gelernt und veröffentlicht haben. — Ob sich die Anwendung einer Hilfselektrode (nach Fuchs) besonders vom Laboratorium in Hagen aus verbreitet habe, wird wohl noch mancherorts bezweifelt werden. Die Frage aber, ob ich von der Akkumulatoren-Fabrik A.-G. Berlin oder diese von mir mehr gelernt habe, kann ich offen lassen und diesbezüglich auf mein »Handbuch der elektrischen Akkumulatoren, Enke, Stuttgart« verweisen. Dass die Akkumulatorenfabrik A.-G. Berlin mit letzterem nicht zufrieden ist, begreife ich, ebenso das Bemühen des Herrn Liebenow, meine Person herunterzusetzen. »Wess Brot ich ess, dess Lied ich sing.« Auch ist nach einer Ankündigung des Verlags W. Knapp in Halle ein Werk über Akkumulatoren aus der Feder des Herrn Liebenow zu erwarten. Die Methode, sich durch das Heruntersetzen anderer ein Ansehen zu verschaffen, macht offenbar Schule.

Erstaunt bin ich, dass die »Zeitschrift für Elektrochemie«, die doch den Anspruch auf reine Wissenschaftlichkeit erhebt, sich zu solch plumpem Angriff hergiebt. Bietet sich diesem Organ wirklich so wenig an bemerkenswerten, neuen Arbeiten auf praktischem Gebiet dar, dass dasselbe seine Spalten mit derartigen »Ollen Kamellen« füllen muss? — Der Akkumulatoren-Fabrik A.-G. Berlin aber gebe ich den Rat, wenn es sich um das Herausstreichen deren Fabrikate handelt, dies in mehr objektiver Weise besorgen zu lassen, da jene Art der Reklame keinen günstigen Eindruck machen kann.

Im September 1902. Paul Schoop.

Druckfehlerberichtigung.

In Heft 5, Seite 102, Spalte 2, Zeile 11 von oben hat sich ein Druckfehler eingeschlichen. Anstatt »plastisches« soll es heissen: »klastisches«.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. Heft 8. November 1902.

ÜBER DIE BEURTEILUNG VERZINKTER EISENWAREN.

Von *Carl Richter.*

Seit Cowper Coles die galvanische Verzinkung des Eisens im Grossen durchführte und ihm der Verfasser sowie Dr. Hans Alexander folgten, ist bereits ein Dezennium verflossen, ohne dass es der elektrolytischen Methode gelungen wäre, die Heissverzinkung mit ihren bekannten Nachteilen zu verdrängen. Es durfte daher von Interesse sein, die Umstände zu betrachten, welche, wenn ich so sagen darf, die Verzögerung des Fortschrittes bewirkten und die Anwendung der neuen Methode nicht gleichen Schritt halten liessen mit dem Interesse, welches derselben entgegen gebracht wurde.

Neben manchem Bekannten werden sich aus dieser Betrachtung gewisse Gesichtspunkte ergeben, welche vornehmlich eine bessere Würdigung verdienen, wo es sich um einen einwandfreien Vergleich der Produkte handelt, die einerseits durch das schmelzflüssige Verfahren, andererseits durch die Elektrolyse erhalten worden sind und deren Beachtung namentlich der Elektroplattierung auf jenen Gebieten zu statten kommen dürfte, die ihr naturgemäss früher oder später zufallen müssen, sofern sie nicht von ihr bereits beherrscht werden.

Ich möchte nämlich gleich hier erwähnen, dass ich die Ansicht, dass es sich bei dem Wettbewerb der beiden Verfahren um eine vollständige Verdrängung des älteren handelt, nicht teile, sondern überzeugt bin, dass man bei der Verzinkung des Eisens zu unterscheiden haben wird: Objekte, die besser der Heissverzinkung vorbehalten bleiben, solche, wo beide Verfahren in Konkurrenz treten, und Waren, die sich nur auf elektrolytischem Wege rationell behandeln lassen. Es ist diese Unterscheidung nötig, damit nicht dort Vergleiche angestellt werden, wo durch die Umstände die Wahl bereits von vornherein gegeben ist.

Für die Beurteilung der Konkurrenzfähigkeit der galvanischen Zinkplattierung mit jener auf schmelzflüssigem Wege kommen vor allem die Güte der Produkte und deren Herstellungskosten in Betracht. In beiderlei Hinsicht liegen für einen einwandsfreien Vergleich noch wenige Daten vor, bezw. sind dieselben noch nicht so allgemein bekannt, wie es erwünscht wäre.

Die Prüfverfahren für elektroplattierte Waren sind im allgemeinen noch wenig durchgebildet und es kann daher nicht überraschen, dass auch die Resultate, welche in den Attesten der Versuchsanstalten, über verzinkte Waren niedergelegt sind, keine befriedigenden Anhaltspunkte für die Beurteilung derselben bieten konnten. Die Untersuchungen waren vorwiegend empirischer

Natur und unter diesen leider auch solche, denen man den Vorwurf eines Mangels an Schärfe nicht ersparen kann. Wenn beispielsweise ein verzinkter Gegenstand vier Wochen der Luft eines chemischen Laboratoriums ausgesetzt und dann konstatiert wird, dass er rostfrei geblieben ist, so dürfte dies wohl kaum eine Basis für die Beurteilung der Verzinkung bilden können; denn abgesehen davon, dass die Beschaffenheit einer solchen Luft sehr verschieden sein kann, giebt es Anstrichmittel, welche dieser Probe sehr wohl Stand halten würden.

Bei diesem Mangel an überzeugenden Beweisen ist es erklärlich, dass sich die Konsumenten verzinkter Eisenwaren veranlasst sahen, Proben nach eigenem Gutdünken anzustellen. Die Produkte wurden der Atmosphäre ausgesetzt, in Erde gegraben, in verschiedene Flüssigkeiten getaucht, deformiert etc. Die Prüfzeit variierte von mehreren Tagen bis zu mehreren Jahren, wobei die Einflüsse durchaus nicht konstant blieben und das Ergebnis sehr häufig von unbekannten Zufälligkeiten abhing. Parallelproben über galvanisch verzinkte und heiss verzinkte Gegenstände wurden selten angestellt.

Bezüglich der Kosten des elektrolytischen Verfahrens ist es begreiflich, dass sich letzteres vorerst bis zu einer gewissen Stufe im Grossbetrieb entwickeln und stabilisieren musste, bevor an eine massgebende Kalkulation gedacht werden konnte. Dies alles hatte zur Folge, dass sich die Ansichten über den vergleichsweisen Wert des elektrolytischen und schmelzflüssigen Verfahrens teilten und dass namentlich jene Fabriken, welche bereits die Einrichtung für Heissverzinkung besassen, die Einführung der Elektroplattierung mindestens nicht für dringend erachteten. Durch die Fortschritte, welche das galvanische Verfahren hinsichtlich der Güte der Produkte und der Verbilligung der Herstellung gemacht hat, haben sich jedoch in den letzten Jahren diese Verhältnisse geändert und es sind galvanische Anlagen mit vielen Hunderttausenden Ampère errichtet worden, welche den Beweis für die Konkurrenzfähigkeit der neuen Methode erbracht haben*).

Immerhin werden aber jene Momente, welche für einen Vergleich, bezw. für eine Prüfung der Produkte beider Methoden in Frage kommen, stets ein allgemeines Interesse bieten und behalten einerseits für jene, welche sich selbst von der Güte der Verzinkung überzeugen wollen, andererseits für die Zinkplattierer selbst, welchen durch geeignete Prüfverfahren die Mittel an die Hand gegeben werden, ihre Produkte zu beurteilen, mit anderen zu vergleichen und wo möglich deren Fehler zu beheben.

Diese Momente liegen naturgemäss in den Eigenschaften der Plattierungen und die Aufgabe, um deren Lösung es sich handeln würde, besteht darin, diese Eigenschaften entsprechend auseinanderzuhalten, zu definieren und wo möglich in rationeller Weise zu messen. Wir können dieselben für den vorliegenden Zweck passend in folgende 5 Gruppen bringen, u. z.:

I. Die geometrischen und optischen Eigenschaften des Metallüberzuges:
1. Form,
2. Farbe,
3. Glanz.

II. Die mechanischen Eigenschaften desselben mit und ohne Beziehung auf die Unterlage:
4. Härte,
5. Kontinuität,
6. Dehnbarkeit,
7. Festigkeit,
8. Haftbarkeit.

III. Die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Plattierung mit und ohne Beziehung auf die Unterlage:
9. Chemische Zusammensetzung,
10. Widerstandskraft,
11. Schutzkraft.

IV. Die thermischen Eigenschaften:
12. Schwindmass und Wärmeausdehnung.

V. Die veränderten Eigenschaften des Grundmetalls.
13. Veränderungen des Grundmetalls.

Von diesen Eigenschaften werden manche grössere, andere geringere Bedeutung haben, alle aber werden von der Oberflächenbeschaffenheit des Grundmetalls, von der Natur des plattierten Metalls, von der Herstellungsmethode und etwaigen nachträglichen Behandlungen abhängen. Sowohl eine Prüfung als ein Vergleich der verschiedenen verzinkten Produkte wird aber stets an dieselben anknüpfen müssen, und deshalb sollen diese in Nachstehendem eingehender behandelt werden.

1. Die Form.

Hier sind zu unterscheiden:
die nachahmende Form,
die Oberflächenform und
die innere Form (Struktur oder Textur).

*) Der Verfasser ist bereit, Interessenten in Oesterreich-Ungarn leistungsfähige Firmen für die Einführung der galvanischen Verzinkung zu empfehlen.

Unter nachahmender Form verstehen wir die äussere Gestalt des Ueberzuges, soweit diese ausschliesslich durch die Konfiguration der Oberfläche des Grundmetalls bedingt ist; unter Oberflächenform jene Oberflächenbildungen, deren Entstehung zwar mit der Oberflächenbeschaffenheit des Grundmetalls im Zusammenhang stehen kann, jedoch nicht ausschliesslich durch dieselbe bedingt ist. Unter innerer Form endlich sei das Gefüge der Metalldecke verstanden.

Die nachahmende Form ist vollkommen, wenn der Metallüberzug an allen Stellen gleiche Dicke besitzt; die Oberflächenform dann, wenn im kontinuierlichen Verlauf der Oberfläche keine lokalen Erhöhungen oder Vertiefungen vorkommen, mit Ausnahme solcher, welche bereits die Oberfläche des Grundmetalls aufweist. Als vollkommenste innere Form können wir jene betrachten, bei welcher der Metallüberzug homogen ist. In allen 3 Formen ergeben sich für die betrachteten zwei Plattierungsverfahren Unterschiede, welche bald als Vorzüge, bald als Nachteile aufgefasst werden müssen. Dieselben zeigen sich vor allem an ein- und ausspringenden Flächen- und Körperwinkeln, also praktisch an mehr oder weniger scharfen erhabenen und vertieften Kanten, Ecken und Spitzen, unter Umständen an Erhabenheiten, Vertiefungen oder Höhlungen im allgemeinen.

Das geschmolzene Zink setzt sich mit Vorliebe in Vertiefungen fest und füllt kleinere Höhlungen und Löcher aus; es erzeugt an den vertieften Stellen einen Ueberzug von grösserer Dicke, was bei rauhen Gegenständen zu einem erheblichen Zinkaufwand führen kann. Im übrigen kann diese Eigenschaft sowohl erwünscht als unerwünscht sein. Ersteres trifft dann zu, wenn die Eisenoberfläche mit einer grossen Zahl von Herstellungsfehlern behaftet ist, welche durch das geschmolzene Zink ausgeglichen oder verdeckt werden sollen, oder wenn durch die Plattierung gewissen Verbindungsstellen (Knoten der Drahtgewebe etc.) ein gefälligeres Ansehen gegeben und ausserdem eine Art Verlötung erzielt werden soll. Unerwünscht dagegen ist die Ausfüllung von Vertiefungen dort, wo die Form der Oberfläche erhalten bleiben soll, wie z. B. bei Schraubengewinden, Ketten, feinmaschigen Drahtgeweben, gelochten Blechen, Ornamenten mit feineren Details etc.

Erfolgt die Ablagerung des Zinks durch Elektrolyse, so treten nahezu die entgegengesetzten Erscheinungen auf.

Die vorstehenden Teile erhalten einen dickeren, die zurücktretenden einen dünneren Niederschlag, der in scharf einspringenden, tiefen Winkeln schliesslich seine regulinische Beschaffenheit verliert. Der Unvollkommenheit der nachahmenden Form wird in der Heissverzinkung durch Entfernung des Zinküberschusses mittelst Durchwalzen, Abstreifen, Abbürsten, Ab- und Durchblasen entgegenwirkt. Auch die Elektrolyse besitzt Mittel, diese Schwierigkeiten zu beseitigen, welche wesentlich auf zwei Hauptgrundsätzen beruhen, nämlich: Herstellung gleicher Stromdichte an allen Elementen der Warenoberfläche und gleiche, normale Zusammensetzung des Elektrolyten an allen diesen Stellen. Es würde zu weit führen, hier auf diese Verhältnisse näher einzugehen. Hier sollte nur gezeigt werden, dass schon durch die Form der Oberfläche der zu verzinkenden Gegenstände eine gewisse Auswahl der Methode geboten sein kann, wobei jedoch von einer scharfen Begrenzung der Gebiete, auf denen sich die besonderen Vorzüge des einen oder des anderen Verfahrens geltend machen, nicht die Rede sein kann, weil die fortschreitende Technik beiderseits die obwaltenden Hindernisse zu überwinden trachtet.

Die Untersuchungen, welche sich auf die in Rede stehende Eigenschaft beziehen, haben sich ausschliesslich auf die Ermittelung der Dicke oder Stärke der Zinkplattierung zu beschränken. Weil diese Dicke im allgemeinen ungleich ist, wird man zwischen einer Durchschnittsdicke und einer lokalen Dicke zu unterscheiden haben. Erstere ergiebt sich durch Division der ganzen verzinkten Oberfläche in das Gesamtvolumen des Zinküberzuges; letztere durch Division des betrachteten Teils jener Oberfläche in das denselben bedeckende Zinkvolumen. Es ist also allgemein

$$\delta = \frac{V}{O}$$

Die Bestimmung der Oberfläche geschieht bei regelmässigen Formen durch Messen und Berechnen. Für unregelmässige Flächen ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Man überzieht dann einerseits die zu bestimmende Fläche, andererseits eine regelmässige Probefläche von gleicher Oberflächenbeschaffenheit und den Inhalt womöglichst gleichmässig mit einer wägbaren, schweren Substanz, die entweder als feines Pulver in einem Klebestoff verteilt werden kann, aus dem sie sich nach Lösung des letzteren wägbar abscheiden lässt, oder welche die Lösung eines chemisch füllbaren Körpers bildet. Ist dann γ das Gewicht jener Substanz auf der regelmässigen

Probefläche und G das Gewicht derselben auf der zu bestimmenden Fläche, so ist die Oberfläche der letzteren

$$O = \frac{Gw}{\gamma}$$

Das Zinkvolumen wird aus dem Gewicht und dem spezifischen Gewicht des Zinks bestimmt. Für letzteres nimmt man bekannte Zahlen oder ermittelt es nach den üblichen Methoden. Die Gewichtsbestimmung geschieht durch direkte oder indirekte Wägung oder durch Berechnung der Niederschlagsmenge aus der Ampèrestundenzahl, wenn die Stromausbeute nach früheren Versuchen bekannt ist. Diese Gewichtsbestimmung ist nur für galvanisch verzinkte Gegenstände bei ihrer Herstellung anwendbar. Die direkte Wägung ist allgemein zulässig, erfordert aber eine Trennung des Zinküberzuges vom Grundmetall, welche sich in manchen Fällen durch mechanische, immer aber durch chemische Mittel ausführen lässt. Eine mechanische Trennung des Zinks von der Eisenfläche gelingt nur bei sehr mangelhaften Plattierungen, während sich eine chemische Lösung mit darauffolgender analytischer Zinkbestimmung leicht ausführen lässt.

Ueberall, wo man voraussetzen kann, dass die Dicke der Zinkschicht eine gleichmässige sei, lässt sich umgekehrt durch Ermittelung der Gewichte des Zinks auf einer unbekannten und einer bekannten Fläche nach Obigem auch der Flächeninhalt der ersteren bestimmen. Doch wird man hierzu statt Zink lieber ein Metall wählen, welches bei entsprechender Wahl der Stromdichte und Elektrodenentfernung von vornherein eine gleichmässigere Dicke des Niederschlages verbürgt.

Die Gewichtsbestimmung durch indirekte Wägung geschieht dadurch, dass man den betreffenden Gegenstand sowohl vor als nach der Plattierung, bezw. vor und nach der Ablösung des Niederschlages möglichst genau abwägt und aus beiden Wägungen die Differenz bildet. Diese Methode ist nur für leichte Objekte und grössere Plattierungsstärken anwendbar, da anderenfalls grosse Fehler unvermeidlich sind.

Bei Blechen und ähnlichen Waren kann die lokale Dicke auch durch direkte Messung ermittelt werden. Ausser diesen rationellen Methoden, welche zahlenmässige Resultate ergeben, ist bei den Praktikern zum Probieren von verzinkten Telegraphendrähten noch ein von Pettenkofer angegebenes Prütverfahren im Gebrauch, das aber in verschiedener Weise abgeändert worden ist. Nach Pettenkofer ermittelt man vergleichsweise den Grad (also die Stärke) einer Verzinkung dadurch, dass man den verzinkten Gegenstand (Draht) zu wiederholten Malen und nach jedesmaligem Abwischen des entstandenen schwarzen, pulverigen Niederschlags von Kupfer und Zink so oft in eine aus 1 Teil Kupfervitriol und 12 Teilen Wasser bestehende Lösung taucht und sogleich wieder herausnimmt, bis derselbe nach Entfernung des Zinks verkupfert erscheint. Ein gut verzinkter Telegraphendraht soll ein 10- bis 12 maliges Eintauchen vertragen.

(Fortsetzung folgt.)

DER AKKUMULATOR „MAX".

Von *J. J. Heilmann.*

Seit dem ersten von Gaston Planté im Jahre 1860 erfundenen Bleiakkumulator sind zahlreiche Typen solcher Apparate geschaffen worden.

Akkumulator mit langsamer Formation.

Der Planté-Akkumulator besteht bekanntlich aus zwei einfachen Bleiplatten, die in verdünnte Schwefelsäure tauchen, und besitzt eine Leistungsfähigkeit, die seitdem nie überschritten worden ist. Jedoch war seine Formation eine schwierige, d. h. er erforderte, um seine Maximalleistungsfähigkeit zu erreichen, eine grosse Zahl Ladungen und Entladungen.

Die Formation ist vollständig, wenn nach der letzten Ladung alle Teile der negativen Elektrode, die mit dem Elektrolyten in Berührung stehen, sich in Bleischwamm und diejenigen der positiven Elektrode in Bleiperoxyd umgewandelt haben. In diesem geladenen Zustande war der Planté'sche Apparat aber äusserst zerbrechlich.

Akkumulator mit schneller Formation.

Man dachte nun zunächst daran, die Dauer der Formation der Akkumulatoren auf ein Minimum zu reduzieren und ihnen im geladenen Zustande eine grosse Festigkeit zu geben. Der erste Typus eines Akku-

mulators, der diese Bedingungen erfullen sollte, war der Akkumulator Faure-Sellon-Volkmar. Er bestand ebenfalls noch aus Bleiplatten, auf die man jedoch eine Schicht Bleioxyd brachte und zwar Mennige, das auf der positiven Elektrode vollständig in Bleisuperoxyd, auf der negativen zu reinem Blei verwandelt wird.

Obwohl Faure damit eine viel einfachere und kurzere Behandlung des Akkumulators erzielte als Planté, zeigte es sich aber sehr bald, dass die Haltbarkeit der nach dem Faure'schen Verfahren hergestellten Akkumulatoren eine viel geringere war als die der Planté-Akkumulatoren.

Ingenieure und Industrielle, die sich mit dieser Frage beschaftigten, boten alle Geisteskräfte auf, um den Platten eine Form zu geben, die das in den einzelnen Zellen eingebrachte Oxyd während der Formations- und Entladungsperiode festhalten.

Die charakteristischen Merkmale des Bleiakkumulators Faure-Sellon-Volkmar sind Gewicht des Akkumulators (Gefass, Elektrolyse und Elektroden) pro Pferdestunde 50 bis 60 kg und Leistungsfähigkeit 60 %.

Leichte Akkumulatoren.

Der Akkumulator hat heutzutage, wie jedermann weiss, eine bereits sehr ausgedehnte Verwendung gefunden. Wo er jedoch verwendet wurde, uberall wurde sein hohes Gewicht als grosser Uebelstand empfunden. Dieser tritt namentlich bei elektrisch betriebenen Bahnen jeder Art und bei Schiffen in den Vordergrund, wo das hohe Gewicht des Akkumulators einen ziemlich betrachtlichen Teil des für die Nutzlast bestimmten Raumes in Anspruch nimmt. Daher waren die Anstrengungen von Konstrukteuren und Erfindern stets vor allem darauf bedacht, das Gewicht der Akkumulatoren zu reduzieren.

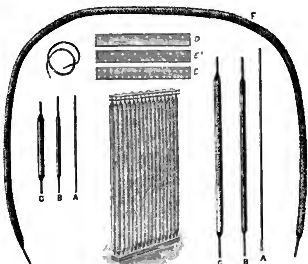


Fig. 64. Teile der Elektroden des Akkumulators »Max«.

Bis jetzt haben aber alle Bemühungen noch kein praktisches Resultat gezeitigt, und selbst wenn einige Typen von Akkumulatoren ein betrachtlich kleineres aufzuweisen schienen, so waren sie andererseits von nicht genugender Dauer, was ihre ausgedehnte Verwendung wiederum beschränkte.

So haben die meisten der leichten Akkumulatoren ihre Kapazitat nach einer gewissen Anzahl von Entladungen bereits sehr erschopft, und die Kosten der jahrlichen Unterhaltung fur einen bestandigen Betrieb sind fast dieselben wie fur die Batterie selbst.

Diese Akkumulatoren bezeichnen indessen trotzdem einen Fortschritt gegenuber den schweren Akkumulatoren: denn ihr Totalgewicht pro Pferdestunde betragt 30 kg und ihr Leistungsverhaltnis 70 %.

Akkumulator „Max".

Einer der Hauptpunkte bei transportablen Akkumulatoren, deren Gewicht also eine

Hauptrolle spielt, ist, ein richtiges Mittelmass zu finden, um den Elementen die genügende mechanische Festigkeit zu erhalten und sie so gegen Stösse widerstandsfähig zu machen und zwar bei einer möglichst grossen Kapazität pro kg Masse; und da alle aktiven Teile auch die gleiche Arbeit liefern müssen, so ist die mechanische Frage mit der elektrolytischen eng verbunden. Dieser Punkt ist bei den leichten Akkumulatoren um so wichtiger, als der ökonomische Koeffizient in gleicher Weise eine Rolle spielt, d. h. die Amortisation der Anlage in der längsten Zeit.

Eine der neuesten Akkumulatorentypen ist der Akkumulator »Max«, der alle von einem leichten Akkumulator geforderten Bedingungen praktisch verwirklichen soll.

Beschreibung.

Er besteht aus Elektroden mit Bleioxyd; zur Sicherung seiner Festigkeit ist jede Elektrode aus einer Seele aus Antimon-Bleidraht gebildet; die aktive Masse, die sie umgiebt, aus einer ungefähr 3 mm dicken Schicht von Bleiglätte bestehend, wird selbst geschützt und isoliert von den Elektroden.

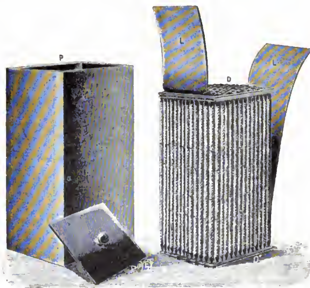


Fig. 65. Ansicht des vollständigen Elements.

Fig. 64 stellt alle Teile dar, aus welcher eine solche Elektrode besteht.

Fig. 65 ist eine Gesamtansicht des fertigen Apparates.

A ist die Seele aus Bleiantimondraht, *B* der mit aktiver Masse (Bleiglatte oder Minium) überzogene Draht, *C* die fertige Elektrode mit einem geflochtenen Asbestfutteral.

Die Länge der Elektroden ist keine bestimmte, sondern verschieden. Man kann ihr Dimensionen geben, wie es wunschenswert erscheint. Dies ist ein grosser Vorteil, als die Konstruktion des Apparates nach dem verfügbaren Raum eingerichtet werden kann, ein nicht zu unterschätzender Vorteil bei der Konstruktion von Booten, Unterwasserfahrzeugen, Torpedobooten, Automobilen und Strassenbahnen.

Fig. 64 zeigt links eine Elektrode von 80 mm Länge, rechts eine von 200 mm Länge; darüber eine Elektrode *F* von bedeutend grösseren Dimensionen.

Man kann wohl sagen, dass diese Elektroden oder Elemente der Elektroden mit ihrer cylindrischen Form zugleich ein Minimum an Gewicht und ein Maximum an Kapazität bedingen.

Sie sind, wie Fig. 64 zeigt, zu Tafeln vereinigt und ihre Pole oben und unten an Bleiantimonplatten *D* und *D'* angelötet;

Ebonitplatten E und E' dienen als Fuhrung und zur Isolation der Elektroden.

Schliesslich werden sämtliche Tafeln an Bleilamellen L oder L' angelötet, die als Sammler der Elektroden und als Stromempfanger dienen.

Die zu einem Ganzen zusammengelöteten Tafeln werden alsdann in das Gefass P eingesetzt.

Die Vorteile dieses neuen Akkumulators sind folgende: Die blattförmige Bleiantimonseele der Elektrode ist widerstandsfähiger gegen die Einwirkung der Elektrolyten.

Die aktive Masse, die zuerst zu Pasten mechanisch geknetet wird, wird hierauf ebenfalls mechanisch um die Seele der Elektrode unter beträchtlichem und konstantem Druck gepresst. Dadurch wird bei allen Elektroden eine vollkommene Gleichförmigkeit erzeugt, und die Paste erhalt so eine sehr grosse Festigkeit.

Diese Art der Herstellung ist sowohl wissenschaftlich wie einheitlich, die ausserdem eine Menge Handgriffe erubrigt.

Andererseits garantiert die eigenartige Zusammensetzung dieser Elektroden eine

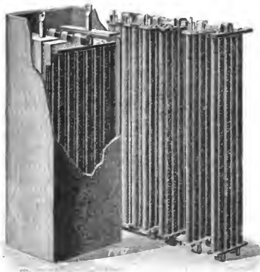


Fig. 66. Auswechselbares Element nach System »Max«.

bedeutend grossere Dauerhaftigkeit als jene der gewöhnlichen Platten, und die Anwendung der Asbestflechten, die das Abfallen der aktiven Massen verhindert, trägt zu diesem Resultat viel bei.

Indessen genügt es nicht, dass die Masse auf seinem Träger verbleibt, um mit diesem bestandig in Kontakt zu bleiben; nach mehrmaligem Gebrauch kommt es vor, dass die wirksame Masse nicht mehr so vollkommen ausgenutzt wird und dass die Kapazitat des Akkumulators sich alsdann allmahlich verringert.

Um diesem Uebelstande abzuhelfen, genugt es, das Element, das sich in diesem Zustande befindet, umzukehren, um die Transformation der wirksamen Masse herbeizufuhren und dem Element eine Kapazitat zu geben, die etwa gleich derjenigen am Anfang war.

Beim Akkumulator »Max« ist es nun sehr leicht, dank der Einfachheit der positiven und negativen Elektroden, diese Polarisationsumkehrungen herbeizufuhren, um von Zeit zu Zeit nach einer gewissen Anzahl von Entladungen die wirksame Masse zu erneuern.

Die Elektroden der Elemente des Akkumulators »Max« konnen auch derart vereinigt werden, dass sie leicht auswechselbar sind. Die Elektroden sind ebenso zusammengesetzt wie bei dem vorher beschriebenen Typ.

Die positiven Elektroden sind oben an eine gewundene Bleiplatte angelotet und unten an eine Ebonitplatte von derselben Form befestigt.

Die negativen Elektroden sind oben an den Bleiplatten und unten an einer Ebonitplatte befestigt.

Die Querplatten tragen auf ihrem oberen Teile mehrere kleine Ringe, die mit dem

Blei verlötet, mit dem Ebonit in geeigneter Weise verbunden sind. Hierdurch können die einzelnen Elementarplatten mit einander verbunden werden.

Charakteristische Merkmale des Akkumulators „Max".

In der folgenden Tabelle sind die hauptsächlichsten elektrischen Daten des neuen Akkumulators für zwei seiner Typen angeführt.

Typ des Elements	angenäh. Gewicht		Kapazität in Ampère-Stunden		
	Elektrodenbündel	vollständ. Element	Entladungszustand in Ampère	Betriebsdauer in Stunden	Kapazität in Ampèrestunden
Serie 1 (Höhe des Gefässes, 250).					
	kg	kg			
A	1	1700	2	10	20
			3	5	15
			4	3	12
C	4	6100	8	10	80
			14	5	70
			17	3	57
F	8	12 000	18	10	180
			30	5	150
			40	3	120
I	15	22 500	35	10	350
			62	5	310
			83	3	249
Serie 2 (Höhe des Gefässes, 280).					
A_1	1	1700	2	10	20
			3	5	15
			4	3	12
C_1	4	6100	8	10	80
			14	5	70
			19	3	57
F_1	8	12 000	18	10	180
			30	5	150
			40	3	120
I_1	15	22 500	35	10	350
			62	5	310
			83	3	249

Nimmt man die mittlere Spannung zu 1,9 Volt für das mittlere Regime und 1,8 Volt für das kleinste Regime an, so ist aus den Zahlen ersichtlich, dass auf die Pferdestunde ein Gewicht von 35 kg beim ersten Regime und 40 kg beim zweiten Regime kommt; wenigstens gilt dies für die Typen P.—I. jeder der beiden Reihen.

Herstellungsverfahren.

Die leichten bisher konstruierten Akkumulatoren litten noch an dem Uebelstande, dass ihre Herstellung verhältnismässig grosse Kosten verursachte.

Beim Akkumulator »Max« werden nun die cylindrischen Elektroden durch vollkommen mechanisches Verfahren hergestellt, das zugleich eine einheitliche und wirtschaftliche Fabrikation bedingt.

Resumé.

Der Akkumulator »Max« verdankt also seine Dauerhaftigkeit folgenden Ursachen:

1. Die wirksame Masse wird gut durch das Asbestfutteral geschützt.

2. Die Elektrode besitzt für ein gegebenes Gewicht Masse eine sehr grosse Oberfläche.

3. Sie ist, bedingt durch ihre Konstruktion, elastisch und kann Deformationen eher erleiden als Platten.

4. Da die wirksame Masse mechanisch und unter Druck um die Seele der Elektrode gepresst wird, macht ihre Homogenität sie bedeutend dauerhafter.

5. Die eigenartige Montierung sichert eine gleiche Arbeit aller Teile der wirksamen Masse und über die ganze Länge der Elektroden.

Dies sind die ebenso zahlreichen wie schätzenswerten Vorteile des Akkumulators »Max«. In der Marine, bei den Eisenbahnen, Strassenbahnen, Automobilen u. s. w., überall ist er mit gleichem Erfolge angewandt worden. Es scheint nach dem Vorhergegangenen, als ob dieser neue Akkumulator einen Schritt weiter bedeutet in der Lösung der Frage der mechanischen Herstellung der Akkumulatoren, die ja mit chemischen Vorzügen Hand in Hand gehen muss, soll ein gutes Produkt resultieren. R.

ÜBER EINE BESTIMMUNG DER ERNIEDRIGUNGS-KONSTANTEN DES GEFRIERPUNKTES FÜR ELEKTROLYTE.

Von *Th. C. Hebb.*

In einem der Royal Society of Canada vorgelegten Bericht*) hat Dr. MacGregor eine Methode beschrieben, die Beobachtungen verschiedener Forscher über die Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Elektrolyte zu kombinieren, für welche die Ionisationskoeffizienten bei 0° C. bekannt sind, um die Erniedrigungskonstanten für Elektrolyte zu bestimmen. Er wandte auch die Methode auf einige Beobachtungsreihen an, die im Laboratorium des Dalhousie College vorgenommen worden waren, und fand, dass der so erhaltene Wert mit dem theoretischen sehr nahe übereinstimmte.

In einer von dem Nova Scotian Institute of Science veröffentlichten Schrift**) beschrieb er eine zweite Methode und wandte dieselbe auf alle die verwertbaren Daten für Elektrolyte an, bei welcher sowohl die Bestimmungen der Gefrierpunkts-Erniedrigungen als auch der Ionisationskoeffizienten gemacht worden sind.

Ich habe die erste Methode auf das Versuchsmaterial, das in der zweiten Schrift enthalten ist, und auf einige meiner Beobachtungen angewandt, und zwar mit folgendem Resultat. Die Methode basiert auf der Annahme, welche durch die Erfahrung bestätigt wird, dass die Formel $\delta = k(1 - \alpha) + l\alpha$, worin δ die äquivalente Erniedrigung, d. h. die Erniedrigung des Gefrierpunktes dividiert durch die Konzentration, α der Ionisationskoeffizient bei 0° C. und k und l Konstante sind —, für Elektrolyse gilt, bei denen die Verdünnung genügend gross ist, um die gegenseitige Wirkung zwischen den Molekülen möglichst vernachlässigen zu können.

Wenn in der obigen Formel die Konzentration in Gramm-Aequivalenten pro Liter ausgedrückt wird, ist die Konstante k die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche durch ein Gramm-Aequivalent des nichtgetrennten Elektrolyten verursacht wird, und ferner ist l diejenige Erniedrigung, welche durch ein Gramm-Aequivalent des getrennten Elektrolyten verursacht wird.

Daher ist es augenscheinlich, dass, wenn man für irgend einen Elektrolyten aus den äquivalenten Erniedrigungen δ und den Ionisationskoeffizienten α Kurven zeichnet, man bei genügender Verdünnung eine gerade Linie erhält.

Wenn man also die äquivalenten Erniedrigungen und die Ionisationskoeffizienten für verschiedene Konzentrationen für irgend einen Elektrolyten kennt, so kann man die der Ionisationskurve äquivalente Erniedrigungskurve einzeichnen. Wenn man also jenen Teil der Kurve findet, der gradlinig zu sein scheint, so kann man die gerade Linie einzeichnen, welche die besten Resultate darstellt. Die Gleichung dieser Linie ist

$$\delta = k(1 - \alpha) + l\alpha.$$

Man kann k und l dadurch bestimmen, dass man zwei Punkte auf der Linie annimmt, die so erhaltenen Werte von δ und α in die Gleichung einsetzt und die beiden daraus sich ergebenden simultanen Gleichungen löst.

Nun ist klar, dass die Konstanten k und l zu den Erniedrigungskonstanten in einfacher Beziehung stehen, z. B. zu der Erniedrigung des Gefrierpunktes, die durch ein Gramm-Molekül des nichtgetrennten Elektrolyten und der Erniedrigung, die durch ein Gramm-Ion der freien Ionen erzeugt wird. Diese zwei Konstanten wollen wir m und i nennen.

Bei $NaCl$, KCl, NH_4Cl, KNO_3, HNO_3 und KOH ist k = m, da ja jedes Gramm-Aequivalent ein Gramm-Molekül ist; ferner da auch jedes Molekül sich in zwei Ionen spaltet, von denen jedes bei der Erniedrigung des Gefrierpunktes in gleicher Weise zur Wirkung kommt, so ist l = 2i.

Bei BCl_2, K_2SO_4, Na_2SO_4 und H_2SO_4, ist, da jedes Gramm-Molekül zwei Gramm-Aequivalente enthält, $k = \frac{1}{2}m$; und es ist ferner $l = \frac{3}{2}i$, wenn man annimmt, dass das Molekül sich in jedem Falle in drei Ionen spaltet, wie es thatsächlich nach dem Diagramm der Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Fall zu sein scheint.

Jedes Gramm-Molekül von $MgSO_4$ enthält zwei Gramm-Äquivalente; daher $k = \frac{1}{2}m$, und da jedes Molekül sich in zwei Ionen spaltet, so erhält man l = i.

Bei H_3PO_4 ist, wenn jedes Gramm-Molekül drei Gramm-Aequivalente enthält, $k = \frac{1}{3}m$; wenn also jedes Molekül sich in

*) Trans. Roy. Soc. Can. (2) Vol. 6, Soc. 3. 3. 1900—1901.

**) Proc. u. Trans. N. S. Inst. Sci. Vol. X, p. 211, 1899–1900.

zwei Ionen spaltet, wie die Resultate von Loomis und Jones zu bestätigen scheinen, so ist $l = {}^2/_3 i$.

Da die Konstanten m und i in so einfacher Weise von den Konstanten k und l abhängen, so wird die Genauigkeit ihrer Bestimmung von der Genauigkeit abhängen, mit welcher k und l bestimmt werden kann.

Mac Gregor hat nun gezeigt, dass die Werte von l viel genauer bestimmt werden können, als diejenigen von k.

Wenn also AB oder AB' die wahren Kurven, welche die Beziehung zwischen δ und α darstellen, — die Kurven für verschiedene Elektrolyte weichen in verschiedener Weise ab — dann wird die Gleichung $\delta = k(1 - \alpha) + l\alpha$ die Linie AE darstellen, z. B. die Tangente an die Kurve bei unendlicher Verdünnung, wenn AC die Einheit darstellt.

Wenn in dieser Gleichung $\alpha = 1$ ist, dann ist $\delta = l$, das durch DA dargestellt wird. Wenn ferner $\alpha = 0$, dann ist $\delta = k$, im Diagramm dargestellt durch OE. Betrachtet man den Teil QP oder Q'P' als gerade Linie, so erhält man die Linie, wie sie durch die Formel dargestellt wird, als A''E'' oder A'E'. In diesem Falle wird unser l gleich A''D oder A'D anstatt des wahren Wertes, AD und k wird gleich OE' oder OE'' anstatt OE. Der Fehler für l ist A''A oder A'A, derjenige für k EE'' oder EE'. Es ist klar, dass AA'' oder AA' kleiner ist als EE'' oder EE', z. B. dass die Genauigkeit, mit der l bestimmt wird, grösser ist als jene für k. Daher sind die Werte von i mit einem kleineren Fehler behaftet als jene von m.

Da die Erniedrigungen für verdünnte Losungen ziemlich fehlerhaft sind, ist der Teil der Erniedrigungskurve bei A nicht massgebend, was von Mac Gregor in einer der oben erwähnten Schriften bewiesen ist. Er hat darauf hingewiesen, dass die Kurven der verschiedenen Beobachter für denselben Elektrolyten bei grosser Verdünnung von einander abweichen, und zwar einige nach rechts, andere nach links von der Kurve für mässige Verdünnung. Auch die verschiedenen Beobachtungen desselben Forschers werden bei zunehmender Verdünnung ungenau.

Da also die Kurven der verschiedenen Beobachter die Tendenz haben, — und zwar bisweilen sehr stark — bei zunehmender Verdünnung nach rechts oder links abzuweichen, so geht daraus hervor, dass man für k und l bessere Werte erhält, wenn man sie aus einem Teil der Ionisations-Aequivalent-Erniedrigungskurve ableitet, die einer Konzentration entspricht, bei der glaubwürdige Bestimmungen der Erniedrigungen gemacht werden können, als wenn man die sehr fehlerhaften Beobachtungen bei hoher Verdünnung gebrauchen würde.

Ich habe daher bei den Bestimmungen von k und l nur die Beobachtungen an Lösungen mässiger Verdünnung benutzt. Da indessen einige Kurven sich bei zunehmender Konzentration sehr rasch und sogar sehr früh krümmen, muss man mit der Wahl des Kurventeiles sehr vorsichtig sein.

Die Daten, die ich angegeben habe, sind aus dem zweiten der oben erwähnten Berichte. Ehe ich indessen die Ionisations-Aequivalent-Erniedrigungskurve zeichnete, zeichnete ich in jedem Falle die Kurve aus der äquivalenten Erniedrigung und der Konzentration und trug die flache Kurve ein, welche am besten die Resultate darstellte, so dass annähernd auf die eine Seite der Kurve ebensoviel Punkte fielen, wie auf die andere.

Beim Einzeichnen dieser Kurve nahm ich nicht viele Beobachtungen, nur diejenigen der stärkeren Konzentrationen. Dies that ich aus dem Grunde, um so viel wie möglich den Fehler zu beseitigen, der aus den Abweichungen der Beobachtungen herrührt, denn hätte ich alle Punkte bestimmt und dann in die flache Kurve, welche sie am besten darstellt, eingezeichnet, so würden diese letzteren fehlerhaften Punkte eine Rechts- oder Linksabweichung selbst für denjenigen Teil der Kurve ergeben haben, welcher den stärkeren Konzentrationen entspricht. Daher benutzte ich nur drei oder vier der Beobachtungen an stärkeren Konzentrationen. In Fällen, wo ich mehr genommen habe, rührte dies von folgenden drei Ursachen her:

1. weil die Punkte dicht zusammen lagen;
2. weil die Ionisations-Aequivalent-Erniedrigungskurve sehr wenig nach rechts oder links abwich;
3. weil die Ionisations-Aequivalent-Erniedrigungskurve für diese stärkeren Konzentrationen eine starke natürliche Neigung zur Krümmung hat. Nachdem ich die flache Konzentrations-Aequivalent-Erniedrigungskurve eingezeichnet hatte, las ich die Werte der aquivalenten Erniedrigungen ab, die den gegebenen Konzentrationen entsprechen. Dieselben stehen in Klammern neben den Beobachtungen selbst.

Ich zeichnete alsdann eine Kurve aus diesen verbesserten äquivalenten Erniedrigungen und den entsprechenden Ionisationskoeffizienten, und nachdem ich den geraden

Teil dieser Kurve gefunden hatte, zeichnete ich die gerade Linie ein, welche am besten die Ergebnisse darstellte. Beim Einzeichnen dieser geraden Linie legte ich im allgemeinen mehr Gewicht auf die Punkte, welche den Lösungen von grösserer Konzentration entsprechen. Diese gerade Linie behandelte ich alsdann wie oben erwähnt und erhielt so k und l.

Die folgende Tabelle enthält alle Daten nebst den erhaltenen Werten von k und l. Die Werte der gegebenen Ionisationskoeffizienten wurden direkt aus der zweiten oben erwähnten Arbeit Mac Gregor's entnommen. Die Buchstaben i und e, welche den Koeffizienten beigefügt sind, zeigen an, ob die Werte durch Interpolation oder Extrapolation erhalten wurden. Die Buchstaben A, B, D und W bezeicheen die Beobachter Archibald, Barnes, Déguisne und Whetham.

Tabelle I.

Konzentration (Gr.-Aeq. L)	Ionisations-Koeffizienten bei 0° C.	Aequivalente Erniedrigung
KCL. (Loomis.) k = 2.065; l = 3.673.		
.01	.943 i. B.	3.60
.02	.923 »	3.55
.03	.910 »	3.52 (3.528)
.035	.905 »	3.53 (3.519)
.05	.892 »	3.50 (3.498)
.1	.862 »	3.445 (3.450)
.2	.832 »	3.404
.4	.804 »	3.353
KCl. (Jones.) k = 2.180; l = 3.678.		
.04	.900 i. B.	3.5325
.0592	.885 »	3.5067
.078	.873 »	3.4923 (3.487)
.09646	.863 »	3.4688 (3.473)
.2	.832 »	3.4300
.28	.821 »	3.4107
KCl. (Raoult.) k = 1.846; l = 3.652.		
.05825	.904 e. W.	3.478
.1168	.878 »	3.431
KCl. (Abegg.) k = 1.344; l = 3.719.		
.0469	.895 i. B.	3.47
.0583	.887 »	3.45
.0697	.878 »	3.43
KCl. (Ponsot.) k = 1.920; l = 3.687.		
.1468	.846 i. B.	3.413 (3.415)
.1688	.840 »	3.406 (3.404)
.2344	.827 »	3.392 (3.381)
.2456	.825 »	3.375 (3.378)
.2472	.825 »	3.378
.2544	.824 »	3.377
KCl. (Wildermann.) k = 2.034; l = 3.689.		
.03883	.900 i. B.	3.515 (3.5235)
.03884	.900 »	3.532 (3.5235)
.07652	.873 »	3.491 (3.489)
.07668	.873 »	3.487 (3.489)
KCl. (Hebb.) k = 1.755; l = 3.695.		
.0628	.882 i. B.	3.451 (3.465)
.1065	.859 »	3.415 (3.430)
.2121	.830 »	3.404 (3.375)
.3186	.817 »	3.340
NaCl. (Loomis.) k = 2.140; l = 3.722.		
.08	.860 i. B.	3.501
.09	.855 »	3.494 (3.493)
.10	.850 »	3.484 (3.485)
.20	.815 »	3.439
NaCl. (Jones.) k = 2.050; l = 3.726.		
.0790	.861 i. B.	3.492
.0882	.856 »	3.483 (3.484)
.0973	.851 »	3.477 (3.476)
.1063	.848 »	3.469
.15	.831 »	3.447 (3.442)
.1925	.818 »	3.418 (3.424)
.2329	.805 »	3.414

Konzentration (Gr.-Aeq. l.)	Ionisations-Koeffizienten bei 0° C.	Aequivalente Erniedrigung
NaCl. (Abegg.) k = .800; l = 3.957.		
.0439	.882 i. B.	3.57 (3.580)
.0653	.867 »	3.55 (3.537)
.0871	.856 »	3.50
.1083	.847 »	3.47
NaCl. (Arrhenius.) k = 1.992; l = 3.697.		
.194	.816 i. B.	3.54
.324	.781 »	3.51
NaCl. (Ponsot.) k = 2.000; l = 3.728.		
.1318	.836 i. B.	3.445
.1808	.821 »	3.418 (3.419)
.2016	.814 »	3.413 (3.411)
.2248	.808 »	3.403 (3.405)
.2288	.806 »	3.405 (3.404)
HCl. (Loomis.) k = 2.095; l = 3.643.		
.01	.982 i. B.	3.61 (3.615)
.02	.972 »	3.60 (3.599)
.05	.955 »	3.59 (3.574)
.1	.933 »	3.546 (3.555)
.2	.910 »	3.565
.3	.897 »	3.612
HCl. (Jones.) k = 1.950; l = 3.684.		
.08127	.940 i. B.	3.5856 (3.580)
.1025	.933 »	3.5609 (3.568)
.1228	.928 »	3.5692 (3.565)
NH_4Cl. (Loomis.) k = 1.380; l = 3.700.		
.01	.951 i. D.	3.56 (3.585)
.02	.931 »	3.56 (3.540)
.035	.914 »	3.50
.05	.900 »	3.48
NH_4Cl. (Jones.) k = 2.050; l = 3.692.		
.00997	.951 i. D.	3.6108
.0595	.892 e. D.	3.5143

Konzentration (Gr.-Aeq. l.)	Ionisations-Koeffizienten bei 0° C.	Aequivalente Erniedrigung
KNO_3. (Loomis.) k = 1.580; l = 3.682.		
.025	.899 i. D.	3.46
.05	.876 »	3.41
.1	.832 e. D.	3.314
.2	.789 »	3.194
K_2SO_4. (Ponsot.) k = .874; l = 2.834.		
.0724	.731 i. A.	2.307
.0752	.726 »	2.301
.2295	.635 »	2.113 (2.115)
.2360	.633 »	2.110 (2.109)
.4140	.596 »	2.012 (2.010)
.4280	.594 »	2.002 (2.005)
Na_2SO_4. (Loomis.) k = 1.100; l = 2.815.		
.20	.624 i. A.	2.170
.40	.546 »	2.036
60	.511 »	1.938
Na_2SO_4. (Arrhenius.) k = 1.180; l = 2.950.		
.234	.607 i. A.	2.205
.390	.549 »	2.095
H_2SO_4. (Loomis.) k = .731; l = 2.826.		
.20	.598 i. B.	1.984
.40	.570 »	1.925
H_2SO_4. (Jones.) k = .792; l = 2.767.		
.11358	.633 i. B.	2.0514 (2.042)
.15472	.612 »	1.9952 (2.001)
.19450	.598 »	1.9732
.2330	.586 »	1.9498
H_2SO_4. (Ponsot.) k = .617; l = 2.797.		
.2570	.587 i. B.	1.895 (1.897)
.2580	.587 »	1.899 (1.897)
.4476	.565 »	1.850
.4516	.565 »	1.849

Konzentration (Gr.-Aeq. I.)	Ionisations-Koeffizienten bei n° C.	Aequivalente Erniedrigung
H_2SO_4. (Wildermann.) k = 1.080; l = 2.565.		
.1358	.622 i. B.	2.004
.1930	.599 »	1.970
$MgSO_4$. (Loomis.) k = .713; l = 1.793.		
.04	.522 i. D.	1.277
.06	.485 »	1.237
$MgSO_4$. (Jones.) k = 1.074; l = 1.849.		
.015972	.614 i. D.	1.5590
.017940	.608 »	1.5496 (1.545)
.019904	.596 »	1.5323 (1.535)
.03950	.521 »	1.4912 (1.486)
.05872	.502 »	1.4391 (1.444)
H_3PO_4. (Loomis.) k = .654; l = 1.1198.		
.03	.614 i. D.	0.94
.06	.513 »	0.893
H_3PO_4. (Jones.) k = .620; l = 1.338.		
.019605	.669 i. D.	1.0967 (1.101)
.027705	.627 »	1.0721 (1.069)
.03279	.602 »	1.0522
KOH. (Loomis.) k = 2.256; l = 3.516.		
.05	.943 e. D.	3.44
.10	.932 »	3.43
HNO_3. (Jones.) k = 2.640; l = 3.765.		
.03119	.958 e. D.	3.7179
.05103	.949 »	3.7076
KHO. (Jones.) k = 2.019; l = 3.699.		
.01069	.964 e. D.	3.6296 (3.640)
.03163	.950 »	3.6263 (3.616)
.05174	.942 »	3.5756 (3.600)
.07481	.035 »	3.6142 (3.590)

Konzentration (Gr.-Aeq. I.)	Ionisations-Koeffizienten bei 0° C.	Aequivalente Erniedrigung
$BaCl_2$. (Loomis.) k = 1.198; l = 2.743.		
.02	.860 i. W.	2.495 (2.505)
.04	.820 e. W.	2.475 (2.465)
.1	.768 »	2.385
.2	.724 »	2.345
.4	.658 »	2.3275
$BaCl_2$. (Jones.) k = 1.414; l = 2.734.		
.011964	.889 i. W.	2.5828 (2.590)
.01394	.880 »	2.5753
.01592	.872 »	2.5754 (2.565)
.01788	.866 »	2.5500
.02	.860 »	2.550
$BaCl_2$. (Ponsot.) k = 1.136; l = 2.786.		
.05520	.796 e. W.	2.446
.0620	.790 »	2.436
.0680	.785 »	2.426 (2.427)
.0774	.771 »	2.416 (2.415)
.2060	.717 »	2.316
.2095	.716 »	2.320 (2.315)
.2235	.710 »	2.309 (2.311)
.3100	.685 »	2.297
K_2SO_4. (Loomis.) k = 1.118; l = 2.752.		
.02	.821 i. A.	2.46
.04	.772 »	2.38
.1	.705 »	2.271
.2	.645 »	2.1585
.4	.598 »	2 0335
.6	.583 »	1.9455
K_2SO_4. (Jones.) k = .849; l = 2.879.		
.1357	.677 i. A.	2.231 (2.234)
.152	.668 »	2.208 (2.210)
.16765	.661 »	2.197 (2.192)
.1826	.654 »	2.178 (2.176)
.19685	.647 »	2.160 (2.162)
K_2SO_4. (Abegg.) k = .901; l = 2.771.		
.01734	.829 i. A.	2.47
.0216	.815 »	2.43 (2.428)
.0258	.803 »	2.40 (2.402)
.0299	.794 »	2.385

Die folgende Tabelle II giebt die Werte der in Tabelle I enthaltenen Konstanten k und l an, zusammen mit den Werten von m und i, z. B. die Erniedrigungen des Gefrierpunktes, die durch ein Gramm-Molekül des nichtgetrennten Salzes hervorgerufen werden und jene infolge des Einflusses eines Gramm-Ions des getrennten Salzes.

Tabelle II.

Elektrolyt	Beobachter	Ionisations-Konstanten		Erniedrigungs-Konstante für	
		k	l	nicht getrennte Moleküle (m)	Freie Ionen (i)
KCl	Loomis	2.065	3.673	2.065	1.837
»	Jones	2.180	3.678	2.180	1.839
»	Raoult	1.846	3.652	1.846	1.826
»	Abegg	1.344	3.719	1.344	1.860
»	Wildermann	2.034	3.689	2.034	1.845
»	Ponsot	1.920	3.687	1.920	1.844
»	Hebb	1.755	3.695	1.755	1.848
NaCl	Loomis	2.140	3.722	2.140	1.861
»	Jones	2.050	3.726	2.050	1.863
»	Abegg	.800	3.957	.800	1.979
»	Arrhenius	1.992	3.697	1.992	1.849
»	Ponsot	2.000	3.728	2.000	1.864
HCl	Loomis	2.095	3.643	2.095	1.822
»	Jones	1.950	3.684	1.950	1.842
NH_4Cl	Loomis	1.380	3.700	1.380	1.850
»	Jones	2.050	3.692	2.050	1.846
KNO_3	Loomis	1.580	3.682	1.580	1.841
HNO_3	Jones	2.640	3.765	2.640	1.883
KOH	Loomis	2.256	3.516	2.256	1.758
»	Jones	2.019	3.699	2.019	1.850
$BaCl_2$	Loomis	1.198	2.743	2.396	1,829
»	Jones	1.414	2.734	2.828	1.823
»	Ponsot	1.136	2.786	2.272	1.857
K_2SO_4	Loomis	1.118	2.752	2.236	1.835
»	Jones	.849	2.879	1.698	1.919
»	Abegg	.901	2.771	1.802	1.847
»	Ponsot	.874	2.834	1.748	1.889
Na_2SO_4	Arrhenius	1.180	2.950	2.360	1.967
»	Loomis	1.100	2.815	2.200	1.877
H_2SO_4	Loomis	.731	2.826	1.462	1.884
»	Jones	.792	2.767	1.584	1.845
»	Ponsot	.617	2.797	1.234	1.865
»	Wildermann	1.080	2.565	2.160	1.710
$MgSO_4$	Loomis	.713	1.793	1.426	1.793
»	Jones	1.074	1.849	2.148	1.849
H_3PO_4	Loomis	.654	1.120	1.962	1.680
»	Jones	.620	1.338	1.860	2.007

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Werte von i, obwohl sie bedeutend variieren, in den meisten Fällen mit dem theoretischen Wert fast übereinstimmen. Bei den nicht getrennten Molekülen indessen ist die Veranderlichkeit ihrer Werte viel grösser. Da die von Molekulen verursachte Erniedrigung aus theoretischen Gründen als dieselbe angenommen wird, wie jene von freien Ionen verursachte, so rührt die Differenz zwischen den Aenderungen von m und i wahrscheinlich von den verschiedenen Graden der Genauigkeit her, mit der die Bestimmung von m und i, wie oben erwähnt, ausgeführt werden kann.

Wenn man, wie es gebrauchlich ist, annimmt, dass die von den Molekülen hervorgerufene Erniedrigung, seien es nun nichtgetrennte Moleküle oder freie Ionen, für alle Elektrolyte in verdünnter Lösung dieselbe ist, so kann man durch Aufsuchen der Mittelwerte zu besseren Werten von m und i gelangen. Dies wird klar, wenn man die Fehlerquellen in Betracht zieht, welche die Werte von k und l beeinflussen. Denn die grade Linie, mit deren Hilfe k und l bestimmt werden, kann entweder zu hoch oder zu niedrig sein; oder sie kann zu viel oder zu wenig nach der Achse der äquivalenten Erniedrigung geneigt sein. Die Linie kann zu hoch oder zu niedrig sein infolge mangelhafter Beobachtungen der Erniedrigung, mangelhafter Werte der Ionisationskoeffizienten oder auch infolge der Art und Weise, in der sie eingezeichnet ist. Soweit wenigstens zwei dieser Fehlerquellen in Betracht kommen, werden die resultierenden Fehler in einigen Fallen positiv, in anderen negativ sein; daher werden, wenn man den Durchschnittswert nimmt, diese Fehler teilweise einander aufheben.

Eine fehlerhafte Neigung der Linie kann vom charakterischen Fehler der Methode des Beobachters herrühren, die bei grosser Verdunnung der Kurve entweder nach links oder nach rechts abweichen lasst, oder nach der naturlichen Krümmung der Kurve selbst, die rechts oder links erfolgen kann, je nachdem die Konzentration sich vermehrt. Die aus diesen Quellen entspringenden Fehler werden also in einigen Fällen positiv, in anderen negativ sein und sich daher praktisch im Mittelwert einander neutralisieren.

Die Bestimmungen der vorigen Tabelle sind nicht alle von gleicher Genauigkeit. Einige beruhen auf Gefrierpunktsbeobachtungen nach alten Methoden; andere auf jenen nach neueren und genaueren Methoden; andere wieder auf Beobachtungen in gut übereinstimmenden, noch andere auf fehlerhafteren Reihen. In einigen Fällen sind auch die angewandten Ionisationskoeffizienten genauer als bei anderen.

Wenn eine Schätzung bezüglich des relativen Wertes der verschiedenen Bestimmungen gemacht werden könnte, wurde das abgewogene Mittel eine genauere Annaherung an die wahren Werte der Erniederungskonstanten ergeben, als dies durch einen blossen Mittelwert zu erreichen wäre. Ich habe indessen nicht versucht, für diese Bestimmungen Wagungen auszuführen, da ich nicht in den Stand gesetzt war, dies mit einiger Genauigkeit zu thun.

Wenn man annimmt, dass der Mittelwert den grösseren Teil der Fehler eliminiert, so erhält man als Werte für m und i 1,932 und 1,851. Der Wert für i ist unzweifelhaft der genauere von beiden; und bei der Annahme, dass ungetrennte Moleküle dieselbe Wirkung wie freie Ionen haben, so nimmt man für m ebenfalls den Wert von 1,851. Dass der Durchschnittswert von m um so viel grösser ist, als derjenige von i, kann nur von den Mängeln der zur Bestimmung desselben angewandten Methode herrühren.

Es ist jedoch Thatsache, dass die Krummung der Kurve eines Elektrolyten bei zunehmender Konzentration eher nach rechts als nach links verläuft, denn sie verläuft nur dann nach links, wenn eine Vereinigung der Moleküle stattfindet.

Einige der Beobachtungsreihen, die in der Schrift enthalten sind, aus der ich meine Daten entnommen habe, habe ich nicht benutzt. Ein paar waren so fehlerhaft, dass ich sie nicht gebrauchen konnte. Die anderen sind indessen von Mac Gregor ausgearbeitet worden, und ich glaube daher, dass sie genau sind.

Die Mittelwerte von m und i nach Mac Gregor sind 1,895 und 1,850 und daher der Mittelwert bei Kombinierung seiner Werte und der meinigen 1,913 und 1,851.

Das obige Resultat stimmt mit demjenigen uberein, das Mac Gregor mittels der zweiten, oben erwähnten Methode erzielt hat. Der Schluss, zu dem er gelangte, war, dass für alle untersuchten Elektrolyten die Kurven seines Diagramms mit den Erniedrigungskonstanten ubereinstimmten, die einen gemeinsamen Wert von etwa 1,85 hatten.

Dass die beiden Methoden Resultate ergeben haben, welche nicht nur mit einander, sondern auch mit dem theoretisch berechneten Werte der Erniedrigungskonstanten von van t'Hoff nahe ubereinstimmen, ist von ganz besonderem Interesse.

REFERATE.

Darstellung des Aetznatrons mittels des Diaphragma-Prozesses. Clinton Paul Townsend. (Electrical World und Engineer, 1902. 1, 16.)

Die Geschichte des jüngsten Erfolges in der Darstellung von Alkali mittels Elektrolyse von Natriumchloridlösungen in mit Diaphragmen versehenen Zellen ist im grossen und ganzen die Geschichte der »nichteingetauchten Kathoden«. Der unzweifelhafte Erfolg der Hargreaves-Einrichtungen, die mit hochgespannten Strömen arbeiten, hat gezeigt, dass die blosse Thatsache der Anwendung eines Diaphragmas an sich nicht genügt, um eine elektrolytische Methode zu verdammen

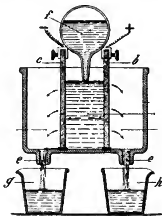


Fig. 67. Zelle von Leon Paul Hulin.

Die Zelle von Moore & Allen ist die neueste Konstruktion, bei der eine nichteingetauchte Kathode verwendet wird und unterscheidet sich von derjenigen von Hargreaves und gewissen noch älteren Formen hauptsächlich darin, dass die Kathode aus mehreren leitenden Lagen besteht, die infolge der Kapillarität eine beträchtliche Menge des Elektrolyten zurückhalten können. Technisch würde man dies einen »Schwamm« nennen.

Der Gedanke, dass eine Zelle ohne einen Katholyten, der die Kammer, in welcher die Kathode sich befindet, in Betrieb gesetzt werden

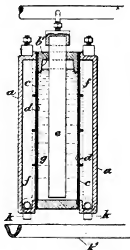


Fig. 69. Schematische Darstellung der Zelle von Hargreaves.



Fig. 70. Kathode und Diaphragma der Hargreaves-Zelle, vergrössert.

kann, scheint von Camille Alphonse Faure (Britisches Patent No. 1742 vom J. 1872) auszugehen. Seine Kathode und auch die Anode haben die Form einer hohlen rechteckigen Hülse, die vom Boden des mit einem Elektrolyten gefüllten Gefässes etwas entfernt ist, dieses ist an der der gegenüberliegenden Elektrode befindlichen Seite mit perforiertem Metall und unten mit einer Ausfluss-Oeffnung für das flüssige Produkt ver-

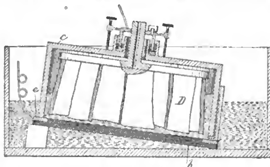


Fig. 68. Zelle von Le Sueur.

sehen. Ein Diaphragma aus Segeltuch bedeckte die perforierte Kathodenplatte, und mittels diesem Diaphragma und dieser Kathode wurde der Elektrolyt filtriert, wobei die metallische Wirkung durch die Flüssigkeit der unzersetzten Lösung oxydiert wurde. Faure ordnete ein Windrohr über der Oberfläche der Lösung an, um das Entweichen des freiwerdenden Wasserstoffes zu bewirken. Er befestigte eine grosse Anzahl dieser Elektroden-Filter in einem einzigen Gefäss an, scheint aber die Konstruktion mehrfacher Gefässe mit nichteingetauchten durchlässigen Elektrodenwänden vermieden zu haben.

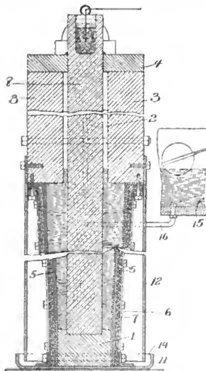


Fig. 71. Zelle von Moore & Allen.

Eine derartige Konstruktion wurde Leon Paul Hulin patentiert (Vereinigte Staaten von Nordamerika, No. 586236), welche in Fig. 67 dargestellt ist. Die Wände b, c bestehen aus metallischem Schwamm oder poröser Kohle zum Filtern der Elektroden, durch welche die freien Ionen oder die Produkte ihrer sekundären Wirkung auf den Elektrolyten hindurchgehen und durch Oeffnungen e in Sammelgefässe g, h gelangen. Zur Behaltung eines konstanten Niveaus ist die mit f bezeichnete Vorrichtung getroffen.

Die schwammige Kathode, die mit einem nichtleitenden Diaphragma überzogen war, war thatsächlich von Le Sueur als Verschluss einer Anodenglocke angewandt worden. Die Le Sueur patentierte Zelle, welche sich von den jetzt in Gebrauch befindlichen wesentlich unterscheidet, ist in Fig. 68 dargestellt. e ist ein Diaphragma und b eine schwammige Kathode, welche beide die Oeffnung einer Anodenglocke c, die die Anode D trägt, verschliesst.

Ein weiterer Fortschritt wurde von James Hargreaves erzielt, der in einer Zelle dieses Typs die durchlässigen, nichtleitenden Wände und die äussere nichteingetauchte Kathode vereinigte. Seine Konstruktion ist in Fig. 69 schematisch dargestellt, während Fig. 70 die kombinierte Kathode und Diaphragma in grösserem Maassstabe zeigt. Diese Zelle enthält eine Anode e in einer Kammer g, die mit einer Lösung von Natriumchlorid gefüllt ist. Diaphragmen d und die äussere und nicht eingetauchte Kathode c halten den Elektrolyten zurück. Die Kathodenprodukte werden mittels des Troges k' und den Röhren k der seitlichen Kammern f gesammelt. Die letzteren werden aus den Seitenwänden a gebildet.

Mit Hargreaves tritt die filtrierende Wirkung des Diaphragmas an zweite Stelle. Zur Reinigung der Kathoden wird ein Dampfstrahl oder ein Strahl aus Dampf und Kohlendioxyd verwendet.

Fig. 71 stellt die Moore & Allen-Zelle dar. Sie besteht aus einer Basis 1, den Wänden 2, den Teilen 3 und einem Deckel 4 aus Schiefer oder einem ähnlichen widerstandsfähigen Material. Der untere Teil der Zelle wird durch die kombinierte Diaphragma-Kathode verschlossen. Ersteres, 5, besteht aus Schichten aus Asbestpapier, das letztere aus einer Kombination von Drahtgaze 6 und perforiertem Metall 7.

Die Anode 8 ist zentral gelagert; die elektrische Verbindung mit derselben erfolgt durch Quecksilber.

Zur Erzeugung eines konstanten Niveaus ist die mit 15, 16 bezeichnete Vorrichtung vorgesehen. Die freiwerdenden Kathodenprodukte entweichen durch die mit 14 bezeichnete Vorrichtung, welche aus einer Grundplatte 11 und der Glocke 12 besteht. Die letztere dient dazu, die Verdampfung in der Kathode mittels eines »Bades« von Wasserstoff zu verhindern.

R.

Der Edison-Akkumulator. (The Electrical World and Engineer. Vol. XL. No. 1, 14.)

In einem Artikel »Der Akkumulator und der Motorwagen« in der North American Review giebt Edison neue Informationen über seinen neuen Akkumulator. Es wird berichtet, dass die Batterie die vier mit ihr vorgenommenen Untersuchungen gut bestanden hat und dass sie bei der in Aussicht stehenden fünften ebenfalls gut abschneiden dürfte. Diese Versuche sollen gezeigt haben, dass die neue Nickel-Eisen-Zelle die einzig brauchbare wäre. Eine richtige Batterie muss umkehrbar sein wie eine Dynamo, welche Kraft in Elektrizität umwandelt und umgekehrt. Eine Akkumulatorenbatterie sollte ein vollkommen umkehrbarer Apparat sein, ohne dass der Um-

wandlungsmechanismus irgend in Mitleidenschaft gezogen werden dürfte.

Die augenblicklich bei Automobilen in Gebrauch befindlichen Bleiakkumulatoren, behauptet Edison, erfüllen diese Bedingung nicht. Sie verlieren allmählich an Wirksamkeit und sind in einigen Monaten völlig unbrauchbar. Die Säure verhindert eine eigentliche mechanische Konstruktion, die chemischen Reaktionen sind kompliziert; sie muss mit grosser Sorgfalt überwacht werden, und zwar mit einer so grossen Sorgfalt, dass sie für den allgemeinen Gebrauch unpraktisch wird. Wird die Zelle auch von genügender Leichtigkeit hergestellt, so geht ihr wiederum die genügende Festigkeit verloren, und sie wird schnell unbrauchbar.

Dagegen hat die Nickel-Eisenzelle bedeutende Vorzüge. Da die Losung eine alkalische ist, so werden keine der Bestandteile von derselben angegriffen. Die chemischen Reaktionen sind von dem einfachsten Charakter. Die Bedingungen gestatten eine vollkommen mechanische Konstruktion, und die Zelle bleibt sogar unter den ungünstigsten Bedingungen, z. B. wenn ein mit der Behandlung der Zelle nicht Vertrauter dieselbe falsch behandelt, stets intakt. Das Gewicht kann allen Erfordernissen, welche an eine kommerzielle Wagenbeförderung gestellt werden, angepasst werden, und bis jetzt hat man bei einer Batterie, welche über 700 mal geladen und entladen wurde, irgend ein Anzeichen von chemischer Zerstorung der Zelle nicht entdecken können.

Edison hat, wie er selbst sagt, während einer ganzen Reihe von Jahren an diesem Problem gearbeitet. Während der letzten 3 Jahre sind beständig Versuche angestellt worden. Ein Baker-Automobil ist mit einer Batterie von 21 Zellen bei einem Gewicht von 332 Pfd. ausgerüstet worden. Das Totalgewicht mit 2 Mann Belastung betrug 1075 Pfd. Der Wagen legte bei einmaliger Ladung eine Strecke von 62 Meilen zurück, die Steigungen von über 1 : 8 hatte. Am Ende der Fahrt betrug die Geschwindigkeit des Wagens 83% von der ursprünglichen.

Die durchschnittliche Geschwindigkeit auf der ganzen Strecke betrug 11,2 Meilen pro Stunde. Auf einem verhaltnismässig ebenen Wege, der durch kurz vorher gefallenen Regen noch feucht und fest war, legte derselbe Wagen 85 Meilen zurück.

Ein weiterer Versuch mit der Nickel-Eisen-Batterie, welcher die Vollkommenheit derselben bewies, wird gegenwärtig an 5 verschiedenen Typen von Automobilen gemacht, die mit diesen neuen Zellen ausgerüstet sind. Die Wagen haben verschiedene Gewichte und legt jeder von ihnen eine Strecke von 5000 Meilen auf Landstrassen zurück bei einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 100 Meilen pro Tag. Wenn diese Versuche zeigen sollten, dass kein Verlust an Kapazität stattfindet und die Batterie keinen mechanischen Schaden erleidet, so kann man wohl annehmen, dass in der That die Losung des Akkumulatorenproblems einen Schritt vorwärts gekommen ist.

Edison ist der Ueberzeugung, dass durch die neue Batterie auch eine grosse Verbreitung von elektrisch betriebenen Wagen hervorgerufen werden wird, indem auch der weniger begüterte Mann in den Stand gesetzt werden kann, sich ein solches Fahrzeug anzuschaffen. Um den Betrieb indessen gefahrlos und sicher zu gestalten, müssten die Automobile mit stärkeren Zahnrädergetrieben versehen werden, so wie es bei den französischen Automobilen der Fall ist. Vor allem müsste auf eine grosse Stabilität der Wagen geachtet werden. Nach Ansicht Edison's dürften sich 2 Typen von Wagen entwickeln, ein leichter Verkehrswagen und ein schwererer Tourenwagen. R.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung für elektrochemische und elektrothermische Schmelzarbeiten. — Emil Graner in Lauffen a. N. — D. R. P. No. 127833.

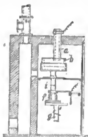


Fig. 72.

Die obere hohle Elektrode *a*, durch welche in bekannter Weise das Schmelzgut der Schmelzzone zugeführt wird, liegt excentrisch über der unteren tiegel- oder scheibenartigen Elektrode *b*. Letztere wird von dem Zapfen *i* getragen, der in dem Lager *f* ruht. Bei Drehung der Welle *g* wird die Elektrode *b* gegenüber der Elektrode *a* derart verschoben, dass immer neue Teile der ersteren unter die Oeffnung der Elektrode *a* zu liegen kommen und mit der durch jene herabgleitenden Beschickung bedeckt werden. Statt der unteren kann auch die obere Elektrode diese kurbelartige Drehbewegung erhalten, und ferner kann der Elektrode ausser jener noch eine Drehbewegung um ihre eigene Achse erteilt werden.

Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Dr. Arthur Wehnelt in Charlottenburg. — D. R. P. No. 127978. (Zusatz zum Patente No. 120340.)

Die Anode des Wehnelt-Unterbrechers wird mit

einer dünnen Schicht feuerbeständigen Isolationsmaterials, z. B. Porzellan, umhüllt, so dass diese Elektrode kerzenartig abbrennt, und der Draht seine wirksame Länge selbstthätig auf gleicher Grösse erhält.

Verfahren zur Regenerierung der positiven, aus Bleisuperoxyd bestehenden Polelektrode von Sammlern. — Josef Holmann in Berlin. — D. R. P. No. 128033.

Die aus Bleisuperoxyd bestehende positive Polelektrode wird nach Entladung des Sammlers aus dem Sammlergefäss herausgenommen und der Einwirkung einer Lösung von unterchloriger Säure ausgesetzt, die aus einem Hypochlorit, besonders Calciumhypochlorit, durch Zusatz von Säure in Freiheit gesetzt ist. Nachdem in dieser Lösung das Bleisulfat wieder in Bleisuperoxyd umgewandelt ist, wird die positive Polelektrode mit Wasser gut abgespült und wieder in den Sammler eingesetzt. Die negative Polelektrode, welche sich in Elektrolyten auflösen soll, wird, sobald sie verbraucht ist, durch eine neue ersetzt.

Verfahren zur Herstellung von Silber-, Zinn-, Blei-, Goldniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten. — Elektro-Metallurgie, G. m. b. H. in Berlin. — D. R. P. No. 128318. (Zusatz zum Patente No. 127464.)

Der Angriff des Kontaktmetalles, also des Aluminiums, wird bei den Bädern zur Abscheidung von Silber, Zinn, Blei, Gold, wie nach dem Hauptpatent durch starke Alkalität erreicht; dagegen kann zur Reinerhaltung der Kontaktfläche nicht wie bei den Nickel- und Kobaltbädern ein hoher Gehalt an Alkaliphosphat oder Pyrophosphat zum Ziele führen, sondern es hat sich gezeigt, dass dieser Zweck im vorliegenden Verfahren besser durch Zusatz einer entsprechenden, ziemlich bedeutenden Cyankalimenge oder durch einen Zusatz von diesem im Verein mit Pyrophosphaten oder Phosphaten der Alkalien, und zwar in annähernd gleichen Verhältnissen zu erreichen ist. Ein Ueberwiegen des Cyanalkali ist hierbei nicht nur vorteilhaft, sondern erforderlich, um gute, gleichmässige Niederschläge zu erhalten, und das Auftreten von fleckigen Metallabscheidungen und sonstiger Unregelmässigkeiten ist stets ein Zeichen, dass die im Bade vorhandene Cyanalkalimenge nicht ausreicht.

Elektrischer Glasschmelzofen mit treppenförmigem, von Lichtbögen bestrahltem Schmelzkanal. — Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co. m. b. H. in Köln a. Rh. — D. R. P. No 128250.

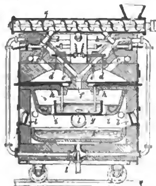


Fig. 73.

Der Glassatz wird durch die Förderschnecke *a* und Füllrohr *b* den Lichtbögen bei *c* und *d* zugeführt. Vier Schmelzkanäle *e* speisen bei *f* das geschmolzene Glas in den Behälter *g*, woselbst es mittelst eines zwischen den Elektroden *h* durch das Glas geführten Stromes durch Widerstandserhitzung geläutert wird. Das geläuterte Glas fliesst durch *i* nach *k* und wird durch *l* entnommen. Die bei *c* und *d* entstehenden brennbaren Gase werden bei *l* zur Beheizung von *k* benutzt.

Sammlerelektrode, welche aus senkrechten, am oberen Ende an einem gemeinsamen Quersteg befestigten Stäben mit massivem Kern und von diesem strahlenförmig ausgehenden Längslamellen besteht. — A. Bainville in Nanterre, Frankreich. — D. R. P. No. 128377.



Fig. 74.

Die Elektrode besteht aus mehreren, an ihrem oberen Ende an einem gemeinsamen Quersteg befestigten Stäben mit massivem Kern und strahlenförmig von diesem ausgehenden Längslamellen *b*. Letztere sind in geeigneten Abständen paarweise zusammengedrückt, um Zellen *m* zur Aufnahme von wirksamer Masse zu bilden. Nach ihrer Formierung stellt die Elektrode somit zum Teil eine Planté-, zum Teil eine Faure-Elektrode dar.

Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Frédéric de Mare in Brüssel. — D. R. P. No. 128392. (Zusatz zum Patente 122295.)

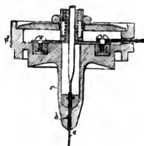


Fig. 75.

Das die Platindrahtanode *a* umgebende Platinfutter *b* wird über dem Platindraht selbst ausgewalzt oder ausgezogen und in den Hals des mit dem Deckelkörper *d* aus einem Stück bestehenden Porzellanröhrchen *c* dicht eingeschliffen, wobei der Platindraht durch die seine Verstellung bewirkende Schraube lediglich in achsialer Richtung unter Ausschluss einer Drehbewegung verschoben wird.

Verfahren zur elektrolytischen Verkittung von Schleifmaterial. — Joseph Rieder in Leipzig. — D. R. P. No. 128448.

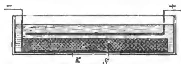


Fig. 76.

Die metallische Kathode *K* ist mit dem gekörnten Schleifmittel *S* bedeckt, welches durch Zusatz von Graphitpulver leitend gemacht worden ist. Die Elektrolyse wird so lange fortgesetzt, bis die einzelnen Körner des Schleifmittels durch Metallablagerungen mit einander und gewünschtenfalls mit der Kathode verbunden sind. Feinkörniges Schleifmaterial kann auch im Elektrolyt schwebend vorhanden sein.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Friedrich Krauss und Dr. A. Pfuff in Riga. — D. R. P. No. 128512.

Die Rippen der bekannten, auf irgend welche beliebige Art erzeugten Rippenplatten werden zuerst niedergelegt und dann durch einen in einem beliebigen Winkel zu den Rippen und bis zu einer beliebigen Tiefe geführten Schneidstahl unterteilt.

Schneidwerkzeug zur Herstellung von Sammlerplatten. — Wilhelm Stockmeyer in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 128608.

Das Werkzeug *c* schneidet Rillen in ein glattes oder vorher mit Verstärkungsrippen versehenes Material; es besitzt hierzu eine der Länge der herzustellenden

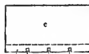


Fig. 77.

Einschnitte entsprechende und mit Aussparungen *e* von der Breite der Verstärkungsrippen versehene Schneide *d* und kann aus einem oder mehreren Stücken bestehen.

Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbstthätiger Regulierung der Länge der in den Elektrolyten eintauchenden Anodenspitze. — Friedrich Dessauer in Aschaffenburg. — D. R. P. No. 128740.

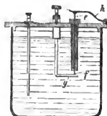


Fig. 78.

Die Anode *e f* wird durch eine Feder *h* ständig gegen eine in der Richtung der Anode verstellbare Auflagefläche *g* gepresst, um eine stets gleiche Länge des vom Elektrolyten berührten Anodenteils *f* zu erzielen.

ALLGEMEINES.

Elektrische Kabel als Ursache von Explosionen. Nach der Zeitschrift »Electrician« haben in London Explosionen in Kabelschächten stattgefunden, die geeignet sind, allgemeine Aufmerksamkeit zu erregen. An der Stromlieferung für London beteiligen sich mehrere Gesellschaften, deren Kabelnetze miteinander nichts gemein haben. Zur Verteilung gelangen die Ströme jedoch, wie in Berlin, durchweg in einem Dreileitersystem, bei dem die beiden sogenannten Aussenleiter, welche gegeneinander eine Spannungsdifferenz von über 200 Volt haben, auf die vollkommenste Weise gegen die Erde isoliert sein müssen. Eines Tages zeigten die Erdschlussanzeiger einer der Gesellschaften eine über das zulässige Mass hinausgehende Belastung, und das Netz wurde zu einer Untersuchung stromfrei gemacht, die jedoch ergebnislos verlief. Bei erneuter Inbetriebsetzung der Leitungen traten jedoch sofort sehr ernste Symptome auf. Die Erdschlussanzeiger standen in wenigen Augenblicken auf 25 Ampère, und es gingen bereits einige Pferdestärken durch Erdschluss verloren. Die Situation begann unheimlich zu werden und erforderte eine erneute Betriebsunterbrechung und Revision der Leitungen. Hierbei erfolgten in zwei Kabelschächten Explosionen von solcher Heftigkeit, dass die eisernen Verschlussdeckel hoch emporgeschleudert wurden. Schon vorher hatten die Arbeiter, durch die Anwesenheit erstickender Gase gezwungen, die Schächte einige Male verlassen müssen. Die Explosion erfolgte jedesmal durch die Grubenlampe. Ueber die Ursache der Gasentwicklung, wie über die Natur der Gase selbst ist man noch nicht unterrichtet. Die naheliegende Annahme, es müsse sich um eine elektrolytische Entwicklung von Knallgas gehandelt haben, ist wenig stichhaltig, da die Kabel in trockenen Röhren liegen. Mit mehr Wahrscheinlichkeit ist die Entstehung des explosiven Gemenges auf eine Verdampfung der Teerprodukte des Isoliermaterials zurückzuführen, doch wird auch diese Erklärung durch Kontrollversuche noch nicht unterstützt.

Aluminiumfunde in Neusüdwales. Das Vorkommen von Bauxit, dem für die Aluminiumgewinnung wichtigsten Mineral, in Neusüdwales ist zwar seit dem Jahre 1899 allgemein bekannt; gegenwärtig sind aber so ausgedehnte und reichhaltige Bauxitlager in den Bezirken von Inverell und Emmaville im Norden des Staates, sowie bei Wingella etwa 100 Meilen südlich von Sydney festgestellt worden, dass dadurch Aussichten auf die Begründung einer lohnenden Aluminium-Industrie eröffnet werden. Die Art des Vorkommens ist nach The Electrical Engineer in beiden Fundgebieten die gleiche. Das Bauxitgestein bedeckt meist in ungleichmässigen Schichten die Kuppen kleiner Hügel und findet sich hauptsächlich in der unmittelbaren Umgebung erloschener Krater; seine Farbe variiert von mattgelb bis tiefrot. Eine genaue und systematische Analyse der Fundproben hat noch nirgends stattgefunden; topo-

graphisch sind bisher nur die Bauxitlager bei Emmaville aufgenommen worden. Zur Verhüttung kann das Material leicht auf den bereits vorhandenen Eisenbahnen in die Nähe von Kohlengruben oder Stapelplätzen geschafft werden, oder es können umgekehrt die Kohlen bequem nach den Bauxitlagern befördert werden. Baumaterial für Schmelzhütten steht überall reichlich zur Verfügung.
(Kraft u. Licht, Düsseldorf.)

Eine Dynamo für elektrochemische Arbeiten. Die elektrische Gesellschaft Holtser Cabot in Boston (Massachusets) hat eine neue Dynamo konstruiert, welche für elektrochemische Arbeiten, Reduktion und Reinigung der Metalle der Imperial Ore Reduktion Comp. in Boston bestimmt ist. Diese Dynamo kann einen Strom von 3000 Amperes bei 4—8 Volt Spannung liefern. Um eine anormale Erhitzung zu vermeiden, haben die Konstrukteure ihre ganze Aufmerksamkeit auf eine vorzügliche Ventilation gerichtet und ihren Leitungen sehr grosse Querschnitte gegeben; der Anker besteht aus 2 bestimmten Umwickelungen und 2 Kommutatoren. Die Erregung geschieht getrennt durch Stromkreise von 110 Volt; die Dynamo macht etwa 450 Touren per Minute.
F. v. S.

Buntfärben einzelner Stellen auf Stahlteilen nach dem Verkupfern. Nach dem Verkupfern und Polieren mit Stahl, Filzscheibe oder Wollzirkularbürste, überzieht man diejenigen Stellen, welche diese Farbe behalten oder eine andere bekommen sollen, mit Sparlack, der gut trocknen muss, und bereitet sich nun vorerst ein Gemisch von 2 Teilen Grünspan, 2 Teilen Zinnober, 5 Teilen Salmiak und 5 Teilen Alaun, das man mit einem reinen, weichen Pinsel auf die unlackierten Stellen aufträgt und welches den Kupferüberzug hell und dunkelbraun färbt, je nachdem man mehr oder weniger aufträgt.
(Kraft und Licht, Düsseldorf.)

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Lommel, Dr. E. v., weil. Professor der Physik an der Universität München. **Lehrbuch der Experimentalphysik.** Achte und neunte neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von Prof. Dr. Walter König. Mit einem Porträt, 429 Figuren im Text und einer Spektraltafel. Leipzig 1902. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis 6,40 Mk., geb. 7,20 Mk.

Bereits bei Besprechung der vorigen Auflage haben wir eingehend auf die Vorzüge dieses Werkes hingewiesen. (S. diese Zeitschrift V, 130.) Es möge daher genügen, wenn wir unseren Lesern von dem Erscheinen der neuen, welche durch eine Anzahl neuer Artikel (über Röntgen- und Becquerelstrahlen, über das sprechende Licht, über elektrische Schwingungen, über die neuen Strahlungsgesetze o. s. w.) vermehrt wurde, Kenntnis geben.

Thorpe, T. E., C. B., L. L. D., F. R. S. Essays in historical chemistry. London 1902. Macmillan & Co., Limited.

Das Werk enthält eine Anzahl (18) Aufsätze aus dem Gebiete der Geschichte der Chemie. Die meisten enthalten Biographien, nur die drei letzten sind Darstellungen des Entwicklungsganges einzelner chemischer Disziplinen. Die Aufsätze sind meist Reden, gehalten bei Festsitzungen wissenschaftlicher Gesellschaften u. dgl. und sie wurden in diesem Werke lediglich gesammelt. Dieselben werden für jedermann, der sich für die Geschichte der Chemie interessiert, eine willkommene Lektüre sein.

Gross, Dr. Theodor. Kritische Beiträge zur Energetik. II. Hermann von Helmholtz und die Erhaltung der Energie. Berlin 1902. Verlag von M. Krayn.

Das grosse Verdienst, das sich Robert Mayer durch die Entdeckung des Prinzipes von der Erhaltung der Kraft erworben hat, ist in späterer Zeit in mannigfacher Weise verschleiert worden, und es hat sich allmählich die Ueberzeugung herausgebildet, als ob Helmholtz der Entdecker dieses wichtigsten aller physikalischen Grundgesetze sei. Der Verfasser des vorliegenden Werkes übernimmt es nun auf Grund eingehender Studien und auf Grund reichlichen Materials, die Verdienste von Helmholtz um das Gesetz von der Erhaltung der Energie auf ihr wahres Mass zurückzuführen. Es gehört wahrlich viel Mut dazu, eingewurzelten falschen Meinungen energisch gegenüber zu treten. Theodor Gross hat diesen Mut gefunden. Er weist nach, wie eigentlich das Verhältnis von Helmholtz zu der Entwickelung der Lehre von der Erhaltung der Energie sich gestaltet hat, und er zeigt, dass durch Beweihräucherung, durch Telegramme, Festreden u. s. w. der wahre Sachverhalt verschleiert worden ist. Diese allgemeinen Erörterungen bilden aber nur den geringsten Teil des Werkes. Der Hauptteil besteht aus Betrachtungen mathematisch-physikalischer Natur, in denen der Nachweis vieler Helmholtz'scher Irrtümer und Fehler mit mathematischer Genauigkeit erbracht wird. Die einzelnen Aeusserungen von Helmholtz werden kritisch beleuchtet und ihre Stellung zu allgemeinen naturwissenschaftlichen Anschauungen, sowie zu physikalischen Grundprinzipien anerkannter Natur wird in ausführlichster Weise erforscht. Das ganze Werk bildet einen wichtigen Beitrag zur theoretischen und praktischen Physik einerseits und zur Geschichte der Physik andererseits.

Heber, Georg, Ingenieur für Elektrotechnik. **Elektrizität zum Pflanzenwachstum.** Vortrag etc. gehalten in der elektrotechnischen Gesellschaft zu Leipzig. Mit 10 Abbildungen. Leipzig 1902. Verlagsbuchhandlung Schulze & Co., Langestrasse 28. Preis 1 Mk.

Jezler, Ch. Die Entwickelung unserer Naturanschauung im XIX. Jahrhundert und Friedrich Mohr. Vortrag gehalten vor der naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Winterthur am 14. Dezember 1900. Leipzig 1902. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis 1,20 Mk.

Carvallo, M. E. L'Electricité déduite de l'expérience et ramenée au Principe des Travaux virtuels. Scientia No. 19. C. Naud, Editeur, Paris.

Laurent, H. Sur les principes fondamentaux de la Théorie des nombres et de la Géométrie. Scientia No. 20. C. Naud, Editeur, Paris.

Biedermann, Dr. Rudolf. Technisch-Chemisches Jahrbuch 1899. Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Zweiundzwanzigster Jahrgang. Mit 164 in den Text gedruckten Abbildungen. Braunschweig 1902. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn.

Das bekannte Jahrbuch, welches nunmehr in den Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn übergegangen ist, umfasst jetzt das Kalenderjahr, wodurch die Ueber-

sieht, insbesondere über die Patente, ihre Dauer, Erlöschen u. s. w. bedeutend erhöht worden ist. Die Anordnung des Stoffes ist die altbewährte geblieben. Neben der Patentlitteratur wurde die Zeitschriftenlitteratur auf das eingehendste berücksichtigt. Unserem engeren Fachgebiete, der Elektrochemie, ist ein besonderes Kapitel gewidmet, welches in die Unterabteilungen: Stromquellen und elektrische Apparate, Elektrische Oefen, Apparate zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen und Elektrochemische Verfahren zerfällt und welches in ausführlicher Darstellung alle wichtigen Neuerungen auf diesem Gebiete während des Jahres 1899 enthält. Wir hoffen, dass das verdienstvolle Werk sich unter dem neuen Verlage zu seinen alten Freunden auch viele neue erwerben möge.

Erdmann, Prof. Dr. H. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Dritte Auflage, fünftes bis achtes Tausend. Mit 291 Abbildungen, 99 Tabellen, einer Rechentafel und sechs farbigen Tafeln. Braunschweig 1902. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Geh. in Leinen 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk.

Wir haben bereits beim Erscheinen der vorigen Auflage ausführlich auf die Vorzüge dieses Werkes hingewiesen (s. diese Zeitschr. VIII, S. 22), und die kurze Zeit, in der nunmehr eine neue Auflage nötig wurde, zeigt wohl am besten, wie rasch das Werk sich allgemeinen Anklang verschaffte. Indem wir auf unsere frühere Besprechung verweisen, wollen wir nicht verfehlen, unsere Leser auf das Erscheinen der neuen Auflage aufmerksam zu machen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21f. C. 10621. Bogenlichtkohle mit eingesetzten Glühstiften aus lichtemittierenden Stoffen. Fa. C. Conradty, Nürnberg.

Kl. 12n. D. 10736. Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege; Zus. z. Pat. 117949. Friedrich Darmstädter, Darmstadt, Sandbergstr. 14.

Kl. 12g. F. 16085. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azobenzol. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Hoechst a. M.

Kl. 21c. S. 15178. Verfahren zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche auf Kohleteilen. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21e. L. 16746. Quecksilbervoltameter. Friedrich Lux, Heidelberg, Bergstr. 1.

Kl. 21f. M. 19995. Verfahren zur Beleuchtung mit Vacuumröhren. Moore Electrical Company, New-York.

Kl. 21g. G. 16884. Isolationsrohre für Elektroden von elektrolytischen Stromunterbrechern. Grisson & Co., Hamburg.

Kl. 12h. H. 26146. Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode; Zus. z. Pat. 132588. W. C. Heraeus, Hanau.

Kl. 21b. R. 15674. Elektrischer Ofen zum Zusammenbacken von feinen Erzen und Zuschlägen mit ununterbrochener Beschickung. Marcus Rathenburg, Philadelphia.

Kl. 21c. A. 8890. Schmelzsicherung mit offen zwischen den Kontakten liegendem Schmelzdrahte. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- und Telegraphenwerke. Berlin.

Kl. 21b. K. 22261. Sammlerelektrode ohne Pastung, bestehend aus einer Bleiplatte mit dünnen Rippen oder Lamellen zu beiden Seiten derselben, welche durch Schnitte unterteilt sind. Wilhelm Krausehaar u. Bleiwerk Neumühl Morian & Cie., Neumühl, Rheinl.

Kl. 21c. S. 15997. Regelbarer Flüssigkeitswiderstand. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. M. 20432. Elektrische Glühlampe mit zwei Glühfäden. J. Minnigh, Scheveningen.

Kl. 21g. A. 8618. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren und elektrische Gleichrichter für Wechselstrom mit Aluminium-Elektroden. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 48a. F. 15408. Herstellungsverfahren von Reproduktionen aller Art, insbesondere für graphische Zwecke durch galvanoplastischen Niederschlag. H. Feith, Cöln-Ehrenfeld.

Kl. 21h. S. 13027. Heizwiderstand in Form einer Spirale aus Metalldraht oder Metallband. Société Anonyme des Anciens Etablissements Parvillée frères & Co., Paris.

Kl. 12n. H. 24762. Verfahren zur Herstellung von Bleihydroxyd und schwerlöslichen Bleisalzen auf elektrolytischem Wege. Dr. Wilhelm Hartmann, Mühlheim a. Rh.

Kl. 21b. B. 29378. Verfahren zur Herstellung einer wirksamen Masse von Sammlerelektroden. Paul Benda, Berlin, Gneisenaustr. 104.

Kl. 21b. G. 15986. Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Masse von Sammlerelektroden etc. A. von Grätzel, Hannover.

Kl. 21h. C. 10137. Ringartiger elektrischer Heizkörper mit auf Glimmerplatten aufgebrachter Metallschicht als Widerstand. Chemisch-elektrische Fabrik Prometheus, G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 30f. P. 13457. Hydro-elektrische Massiervorrichtung. Personal Hygiene Co., Chicago.

Kl. 18a. G. 16713. Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Eisenschwamm. Charles Grange, Aiguebelle.

Kl. 21b. A. 8911. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden; Zus. z. Pat. 123832. Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke, Akt.-Ges. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 21c. E. 8276. Flüssigkeitsanlasser mit einer Vorrichtung zum Kurzschliessen der eingetauchten Elektroden. Elektrizitäts-Akt.-Ges., vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Erteilungen.

Kl. 12h. 136273. Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. Charles Combes and Alexandre Bigot, Paris.

Kl. 21b. 136187. Positive Polelektrode. Auguste F. Beyer, Paris.

Kl. 21b. 136497. Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente aus einzelnen mit den Flachseiten dicht übereinander liegenden, ebenen Metallstreifen. Ladowic Peyrat, Paris.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. Heft 9. Dezember 1902.

EINE NEUE VOLTAMETRISCHE WAGE.

Von Dr. *Heinrich Paweck* und Dr. *Walther Burstyn*.

Schon im Jahre 1856 hat Roseleur, einer der hervorragendsten Meister der Galvanotechnik, ein Instrument für die Werkstätte des Galvaniseurs geschaffen, das bei weitem bequemer und weniger umständlich zu handhaben ist und genauere Resultate giebt, als die primitive alte Methode der separaten Wägung des zu elektroplattierenden Gegenstandes vor und nach der Metallauflage. Diese Roseleur'sche argyrometrische oder metallometrische Wage ist in allen bedeutenderen galvanotechnischen Büchern in den Konstruktionsdetails beschrieben, so dass dahin verwiesen werden kann. Diese Wage hat sich besonders in der Edelmetallplattierung zur Gewichtsbestimmung der Silber- und Goldniederschläge vorteilhaft bewährt und eingebürgert, obgleich heute noch im Kleinbetriebe oft die obenerwähnte primitive Methode angetroffen wird.

Erst vor kurzem teilte Dr. Pfanhauser jun. eine von ihm konstruierte voltametrische Wage mit[1]), bei welcher das Prinzip des Voltameters für die Gewichtsbestimmung bei galvanotechnischen Arbeiten recht glücklich verwertet wurde. Es wurden damit einige der Wage von Roseleur anhaftende Mängel in grösserem Masse behoben; allein beim praktischen Arbeiten mit derselben störten uns immerhin manche Uebelstände, die uns bewogen, eine inbezug auf die exakte Stromunterbrechung, Vermeidung von Unterbrechungsfunken, Genauigkeit der Einstellung u. a. praktisch tadellos funktionierende Konstruktion zu ersinnen, welche aus folgender Beschreibung und Zeichnung ersichtlich ist:

Die eine Schneide *s* des Wagebalkens einer gewöhnlichen Wage (s. Fig. 79; folgende Seite) trägt an Stelle der Wagschale einen Stab T, an welchen die negative Kupferplatte Cu_1 gehängt wird; ihr gegenüber steht im Kupferbade der voltametrischen Zelle die fixe Kupferplatte Cu_2. Zur Weiterleitung des elektrischen Stromes von der Wage dient ein Kupfer- oder Nickelstift K, der in den feststehenden vernickelten Quecksilbernapf *n* eintaucht. Ausserdem trägt der Stab T einen Platinkontakt, welcher der ebenfalls mit Platin versehenen Kontaktschraube *c* gegenübersteht, dieselbe aber erst in der Gleichgewichtslage der Wage berührt.

Der Elektromagnet M (von ca. 3 cm Spulendurchmesser) trägt 2 Wicklungen, w_1 und w_2, deren magnetisierende Wirkungen sich aufheben, wenn beide von Strom durchflossen werden.

[1]) Zeitschr. f. Elch. VII. p. 923; 976; 1070; Wilhelm Pfanhauser: Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung. 4. Aufl. 1900, p. 444 ff.

Der Anker a des Elektromagnets vermittelt im angezogenen Zustande den Kontakt zwischen den Stromschlussfedern f_1 und f_2, welche ihn vom Magnet abzureissen streben.

Die Wirkung der Einrichtung ist folgende:

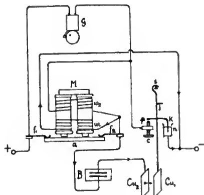


Fig. 79.

$+$ und $-$ sind die Pole der Batterie oder elektrischen Maschine; der Hauptstrom fliesst von $+$ über f_1, den Anker a, welchen man bei Beginn der Arbeit an die Federn andrückt, worauf er sofort vom Elektromagnet bleibend festgehalten wird, über f_2, durch das galvanische Bad B, die voltametrische Zelle, über T, K und n nach $-$.

Der Anker a wird, solange das Bad in Thätigkeit sein soll und die auf die zweite, in der Zeichnung nicht ersichtliche, Wageschale aufgelegten Gewichte schwerer sind, als der Niederschlag auf der negativen Kupferplatte Cu_1 der voltametrischen Zelle, vom Magnete angezogen gehalten, da nur durch w_1 (von $+$ über den Anker durch w_1 nach $-$) Strom fliesst.

Sowie die Gleichgewichtslage der Wage erreicht ist, findet Berührung der Platinkontakte bei p statt, es fliesst jetzt auch durch w_2 Strom, der Elektromagnet lässt a los, und der ganze Strom ist momentan bei f_1, f_2 unterbrochen, solange, bis man z. B. durch Hinzulegen von Gewichten auf der einen Wageschale die Platinkontakte wieder von einander entfernt und den Anker, der an einem Hebel oder einer Kette befestigt ist, wieder andrückt.

Durch die Berührung der Platinkontakte wird gleichzeitig ein besonderer Stromweg über die elektrische Glocke G geschlossen der, wie aus der Schaltung ersichtlich, im Gegensatz zu den anderen Stromwegen durch das Abfallen des Ankers nicht unterbrochen wird, so dass die Glocke dann dauernd läutet.

Zur Vermeidung der lästigen Efflorescenz der Kupfervitriollösung im Voltameter überschichten wir dieselbe mit einer geringen Menge Paraffinöl.

Im Vergleiche mit der Wage von Dr. Pfanhauser jun. ergeben sich die Vorteile, dass die Schneiden der Wage keinen Strom führen, die Unterbrechung des Stromes selbst bei grossen Stromstärken sicher und plötzlich geschieht und keine Unterbrechungsfunken an empfindlichen Kontaktstellen (Quecksilber) auftreten, sodass die Einstellung präzise vorgenommen werden kann. Diese Vorteile haben wieder eine grössere Genauigkeit der Wägungen zur Folge.

ÜBER DIE BEURTEILUNG VERZINKTER EISENWAREN.

Von *Carl Richter.* (Fortsetzung.)

In der Telegraphenpraxis ist diese Vorschrift etwas abgeändert worden. Als Lösung wird eine solche von 1 Teil Kupfervitriol und 5 Teilen Wasser angewendet, in welcher manche ein 7 maliges, andere ein 8 maliges Eintauchen vorschreiben. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich solche Eintauchmethoden auch für eine rationelle Bestimmung der Verzinkungsstärke werden nutzbar machen lassen. Allerdings müssten dann die Temperatur und alle in Betracht kommenden Verhältnisse genau festgestellt werden.

Die Durchschnittsdicke der Zinküberzüge variiert von 0,006 bis 0,16 mm. Grössere Unterschiede kommen bei der lokalen Dicke vor.

Ist D die Durchschnittsdicke, Δ_g die grösste, Δ_k die kleinste lokale Dicke der

Verzinkung eines Gegenstandes, so kann man das Verhältnis

$$\frac{\Delta_g - \Delta_k}{D}$$

als seinen Unvollkommenheitsgrad hinsichtlich der Dicke bezeichnen.

Statt der Dicke wird häufig auch angegeben, wie viel Gramm Zink pro m² Fläche enthalten sind, durch welche Angabe das spezifische Gewicht eliminiert ist.

Bezeichnen wir letzteres für Zink allgemein mit σ, so entsprechen:

$\sigma \frac{\text{Gramm}}{m^2}$ einer Dicke von 0,001 mm und

speziell $7 \frac{\text{Gramm}}{m^2}$ einer Dicke von 0,001 mm.

Bezüglich der anzuwendenden Plattierungsstarke sagt Dr. Haber*): »Allen Anforderungen ist genügt, wenn das Grundmetall erst dann zum Vorschein kommt, wenn der Gegenstand am Ende seiner natürlichen Benutzungsdauer angelangt ist.«

Diesen Grad der Haltbarkeit müssen wir auch für die Verzinkung als den anzustrebenden bezeichnen. In Wirklichkeit wird aber das Deckmetall, als äussere Schicht, allen Angriffen zuerst ausgesetzt sein und dementsprechend auch früher eine Abnutzung erleiden als das Grundmetall, welches nicht früher zerstört werden kann, bevor nicht die schützende Decke durchbrochen ist.

Wenn es sich also um die Haltbarkeit handelt, so müsste wohl stets in Erwägung gezogen werden, ob die Zinkdecke den vorhandenen Einwirkungen zu widerstehen vermag; denn nur wenn dies der Fall ist, wird sie einen wirklichen Schutz bilden können. Obwohl dies hinreichend klar erscheint, sind mir doch Fälle vorgekommen, wo man von der Verzinkung Eigenschaften verlangt hat, die ihr unmöglich zukommen können.

Bei jenen Objekten, wo solche Angriffe nicht zu befürchten sind, wird man es als einen Vorzug der galvanischen Methode betrachten, dass sich, bis zu hauchdünnen Ueberzügen herab, die Verzinkungsstärke den jeweiligen Anforderungen genau anpassen lässt. Ich glaube, dass dieser Umstand der weiteren Einführung der Elektroplattierung des Zinks wesentlich zu statten kommen dürfte. Sobald nämlich die Konsumenten von dem, nur bedingungsweise gerechtfertigten Verlangen nach starken Verzinkungen Abstand nehmen und ihre Wünsche dem Zweck anpassen würden, dürften die Fabrikanten von verzinkten Waren in die Lage kommen, Preisunterschiede eintreten zu lassen. Es möge erwähnt werden, dass man auch bei der Heissverzinkung bestrebt ist, die Verzinkungsstärke herabzusetzen und zwar nicht allein wegen der Zinkersparnis, sondern weil die Erfahrung vorliegt, dass starkere Zinküberzüge beim Biegen leicht abblattern.

Die Oberfläche ist bei heissverzinkten Waren glatt und bildet, entsprechend der Krystallisation des Zinks beim Erstarren, ein grossstrahliges Moirée. Bei minder sorgfältiger Herstellung finden sich auf derselben falten-, tropfen- oder schaumartige Ansätze, geschlossene und geöffnete Blasenräume, sowie anhängende Fremdkörper. An jenen Stellen, wo ein Abstreifen des Zinküberschusses nicht stattfinden konnte, sind solche Oberflächenbildungen in der Regel vorhanden.

Die elektrolytischen Niederschläge zeichnen sich durch grosse Gleichmässigkeit aus mit zahlreichen Abstufungen der Rauhigkeit bis zur vollkommensten Glätte. Die Rauhigkeit ist durch eine krystallinische Beschaffenheit des Niederschlages bedingt, welche der Oberfläche, je nach dem Grad dieser Eigenschaft, ein sammtartiges oder nur ausserordentlich feines mattes Aussehen verleiht, was sich auch beim Angreifen kund giebt.

Von speziellen Oberflächenbildungen findet man, wenn wir von dem Vorhandensein von Zinkschwamm und losen Ablagerungen absehen, stellenweise mehr oder weniger hervortretende Liniierungen, welche in der Regel in Ebenen verlaufen, die während der Bildung des Niederschlages Vertikalebenen waren, sogenannte Konzentrationsstreifen, hervorstehende grössere oder kleinere rundliche Gebilde (Warzen), solche von mehr eckiger Form (Knospen und Zacken) und längs der Kanten mehr oder weniger glatte Verstärkungen (Wülste). Die drei letztgenannten Erscheinungen werden zu den Fehlern gerechnet, obwohl kleinere Warzen durch ganz geringe Verunreinigungen des Bades leicht entstehen können. Hierzu kommen noch die durch eine kathodische Gas-Entwicklung hervorgebrachten Erscheinungen: rundliche näpfenartige oder nach oben strichförmig auslaufende kleinere Vertiefungen (Gasnarben) oder bloss die Anfänge derselben (Glasflecke), schliesslich sehr feine, oft nur mit der Lupe wahrnehmbare, mehr oder weniger zahlreiche nadelstichartige Löcher (Gasstiche).

Die Textur der auf schmelzflüssigem Wege erhaltenen Ueberzüge ist krystallinisch, die der elektrolytischen äusserst fein krystallinisch bis dicht.

*) Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage.

2. und 3. Die Farbe und der Glanz.

Die heiss verzinkten Gegenstände haben in frischem Zustand die bekannte weisse, ins Bläulichgrau neigende Farbe des metallischen Zinks und an jenen Stellen, wo unter Aufstreuen von Salmiak ein Abstreifen stattfand, einen starken, dem Quecksilber ähnlichen Metallglanz. Faltige und schaumige Stellen sind gewöhnlich dunkel und matt. In ziemlich kurzer Zeit wird die Oberfläche trübe, es bleibt aber anfangs immer noch ein gewisser Metallschimmer zurück, der erst später vollständig verschwindet.

Die elektroplattierten Waren zeigen hinsichtlich obiger Eigenschaften grössere Unterschiede.

Die Farbe wechselt von Grau bis Silberweiss. Jede dieser Nüancen kann dabei einen mehr oder weniger bläulichen Ton besitzen, doch kann ein solcher auch vollständig fehlen. Auch bräunliche und gelbliche Anfluge können sich aus unreineren Bädern bilden. Die krystallinischen Oberflächen schillern im Sonnenlicht, von der Nähe besehen, in vorwiegend rötlichen und meergrünen Farben, während vollkommen glatte Oberflächen das Licht in der Farbe des Zinks reflektieren.

Der Glanz variiert von vollkommener Mattigkeit bis zum stark durchschimmernden Metallglanz, der sich stellenweise dem vollkommenen Metallglanz nähert. In der Regel ist letzterer aber nur dort vorhanden, wo er durch Reibungen an anderen Gegenständen, Kratzen, Polieren etc. absichtlich oder zufällig hervorgerufen wurde.

Die helleren Varietäten der galvanischen Zinkniederschläge unterscheiden sich im frischen Zustand sehr vorteilhaft von den Produkten der Heissverzinkung, und es wäre wünschenswert, ein Mittel zu besitzen, ihnen dieses Aussehen zu erhalten.

Die Methode von Cowper-Coles, den galvanisch verzinkten Gegenständen die matte Oberfläche durch Verstopfen der Poren mittelst Eintauchen in ein Metall mit niedrigerem Schmelzpunkt als Zink zu benehmen, ist wohl für die Praxis nicht verlockend.

4. Die Härte.

Zink ist bekanntlich ein weiches Metall, welches mechanischen Abnutzungen leicht unterliegt. Wenn beispielsweise mit Flüssigkeiten feste Teilchen (Sand, Schlamm etc.) über verzinkte Flächen geführt werden, welche eine grössere Härte als Zink besitzen, wird ein rascher Verschleiss des Zinküberzuges die Folge sein. Die Härteunterschiede zwischen elektrisch- und heissplattierten Zinkflächen dürften kaum in Betracht kommen.

5. Die Kontinuität.

Dies ist jene Eigenschaft der Plattierung, welche besagt, ob der Ueberzug eine geschlossene Fläche über dem Grundmetall bildet oder ob derselbe grössere oder kleinere Partien desselben (Eisenflecke) unbedeckt lässt. Die Kontinuität ist also an allen jenen Stellen gestört, wo die Oberflächenform Vertiefungen besitzt, welche bis auf das Grundmetall reichen. Auch jene Fälle, wo sich, wie etwa in Vertiefungen, pulverförmiges Zink abgesetzt hat, sind hierher zu rechnen. Solche Unterbrechungen des Zusammenhanges finden sich sowohl bei elektrolytischen Produkten, wie bei jenen der Heissverzinkung. Dieselben werden hervorgerufen durch feste, flüssige oder gasförmige Fremdkörper, welche während der Bildung des Metallüberzuges auf der Eisenoberfläche haften, dort die Zinkablagerung verhindern und nach Beendigung der Verzinkung entweder dort verbleiben (Fett) oder ihre Stelle verlassen (Gase, feste Körper). Eisenflecke konnen auch nachträglich entstehen durch Abspringen des Niederschlages bei mangelhafter Verbindung desselben mit dem Grundmetall oder durch mechanische oder chemische Angriffe. Diese Erscheinungen müssen, soweit sie auf die Herstellung zurückführbar sind, als Fehler betrachtet werden, welche darauf hindeuten, dass auf die Reinigung der Eisenoberfläche nicht die erforderliche Sorgfalt verwendet wurde.

6. und 7. Dehnbarkeit und Festigkeit

Die Festigkeitsangaben für gegossenes Zink sind sehr verschieden, was unzweifelhaft mit der gröberen oder feineren Textur zusammenhängt, welche durch die Giesstemperatur und die Raschheit der Abkühlung bedingt ist.

Man findet Bruchbelastungen von 4, 5,5 und 8,8 kg/mm², der Elastizitätsmodul beträgt 9000—9500 kg/mm², der Gleitmodul 3560 kg/mm², die Belastung an der Elastizitätsgrenze etwa 1,5 kg/mm². Bei Walzzink kann die Bruchbelastung bis 19 kg/mm² für Zug und 10 kg/mm² für Druck steigen, während der Elastizitätsmodul auf 1500 kg/mm² herabsinkt.

Ueber die bezüglichen Eigenschaften jener Metallhäutchen, welche die Zinkplattierungen bilden, fehlen jegliche Angaben.

(Schluss folgt.)

ELEKTROLYTISCHE LÄUTERUNG ZUSAMMENGESETZTER METALLE.

Von *T. Ulke.*

Die Kunst der Läuterung zusammengesetzter Metalle, deren praktische Durchführung den grössten Fortschritt der angewandten Metallurgie bedeutet, bezieht sich auf Legierungen von zwei oder mehr Metallen, von denen jedes in solchen Mengen vorhanden ist, dass es einen wesentlichen Bestandteil einer derartigen Legierung ausmacht, und die von bloss unreinen, rohen Metallen, wie silberhaltiges Kupfer, Rohnickel und Rohsilber oder Münzgold, wohl zu unterscheiden sind.

Der Beginn der Kunst der elektrolytischen Läuterung unreiner Metalle datiert aus dem Jahre 1865, als James Elkingtons erstes englisches Patent ausgefertigt wurde und sein Verfahren in einer kleinen elektrolytischen Anlage bei Pembrey Anwendung fand. Diese Läuterungsmethode hat sich zu einer ungeheueren Industrie entwickelt, die mehr als drei Viertel der Kupferproduktion der Welt und auch einen sehr beträchtlichen Teil des jährlich gewonnenen Silbers und Goldes beherrscht.

Die Entwicklung der Kunst, zusammengesetzte Metalle auf elektrischem Wege zu läutern, ist hingegen jüngeren Datums.

Der erste Versuch, auf elektrischem Wege gesondert mehr als ein Metall einer Legierung abzuscheiden und dabei derartige Substanzen in mehr oder weniger kontinuierlicher Weise zu läutern, ist wohl von Emil André gemacht worden, der ein deutsches Patent (No. 6048, 1. November 1877) auswirkte. André's Verfahren bezieht sich hauptsächlich auf Nickelkupfer und besteht, in aller Kürze, darin, dass man derartige Substanzen in Platten giesst, dieselben als Anoden in saurer Lösung aufhängt und elektrolytisch das meiste Kupfer auf Kathodenplatten aus Kupferblech niederschlagen (sich absetzen) lässt; schliesslich lässt man den Rest des Kupfers sich auf ebensolchen Platten abscheiden, indem man die Nickelkupfer-Anoden durch Kohlenelektroden ersetzt, eine Abscheidung, die notwendigerweise unter wechselnden und deswegen meiner Meinung nach, industriell undurchführbaren chemischen und physikalischen Bedingungen erfolgt; hierauf entfernt man die so von Kupfer befreite ganze Lösung und gewinnt aus ihr das darin enthaltene Nickel, nachdem man etwa vorhandenes Eisen entfernt und sie ammoniakalisch gemacht hat, indem man auf elektrolytischem Wege das Nickel an geeigneten Kathoden bei Verwendung von Anoden aus gewöhnlichem Eisen oder Zink abscheidet. Dieses Verfahren wurde in Deutschland versucht, aber wieder aufgegeben.

Die Firma Basse und Selve, in Altena, erwirkte ein deutsches Patent, datiert vom 22. Dezember 1891, für ein Verfahren einer doppelten Elektrolyse und gleichzeitiger Abscheidung von Nickel, Eisen, Kobalt und Zink, bei dem in der Hauptsache folgende Stufen zu unterscheiden sind:

Zu der neutralen oder schwach saueren Lösung von Salzen der betreffenden Metalle fügt man eine genügende Menge von irgend welcher organischen Substanz, wie Wein- oder Citronensäure, Glycerin oder Dextrose, welche es verhindert, dass sich Oxyde von obigen Metallen mit Alkalien niederschlagen, giebt dann konzentrierte Natron- oder Kalilauge in geringem Ueberschuss hinzu und elektrolysiert diese alkalische Lösung.

Bei einer Stromdichte von 0,3 bis 1,0 Ampères pro qdcm sollen Eisen, Kobalt und Zink sich an der Kathode abscheiden, während alles oder fast alles Nickel in Lösung bleibt. Letztere wird nun weggenommen und mit genügend Ammoniumkarbonat behandelt, um alle freie Lauge in Natrium- oder Kaliumkarbonat zu verwandeln; die so erhaltene Lösung wird zwecks Gewinnung von metallischem Nickel elektrolysiert.

Prof. P. de P. Ricketts' U. S. Patent No. 514 276 vom 6. Februar 1894 bezieht sich auf die elektrolytische Trennung von Nickel und Kupfer und schützt ein Verfahren, das in der Elektrolyse von Lösungen dieser Metalle nach Zufügung von Alkalisulfaten besteht. Während das Kupfer an geeigneten Kathoden sich absetzt, soll das Nickel im Elektrolyten sich niederschlagen und auf dem Boden der elektrolytischen Tröge ansammeln, u. z. in der Form von Doppelsalzen von Nickel und Alkali, welche Salze sich um so leichter aus der Lösung abscheiden, je saurer dieselbe wird.

Der verstorbene Dr. Carl Hoepfner erhielt ein britisches Patent, No. 11 307, angenommen

am 8. Juni 1895, für Behandlung von Nickellegierung. Die darin enthaltenen Metalle werden vermittelst Cuprichlorid aufgelöst, welches die Schwefelmetalle lösen soll und dabei selbst zu Cuprochlorür reduziert wird. Diese Lösung von Cuprochlorür wird in einem Bade zersetzt, in dem zwischen den Elektroden ein Diaphragma angebracht ist; ihr Kupfer wird an den Kathoden niedergeschlagen. Die Lösung, aus der alles Kupfer entfernt worden ist, wird sodann von Eisen und allen Metallen befreit, die negativer sind als Nickel und Kobalt, und schliesslich werden letztgenannte Metalle entweder auf elektrolytischem oder auf chemischem Wege gefällt.

Prof. Alexander Classen in Aachen trennt Kupfer von Nickel, indem er zu der Lösung dieser Metalle soviel Ammoniumoxalat hinzugiebt, dass ein Doppelsalz gebildet wird, und dann die erwärmte Lösung elektrolysiert, die durch Beimengung von Oxal-, Wein- oder verdünnter Salpetersäure sauer erhalten wird. Die Spannung an den Elektroden muss innerhalb der Grenzen von 1 bis 1,3 Volt erhalten werden. Nach Abscheidung des ganzen Kupfers kann das Nickel aus der Lösung ausgefällt werden, indem man diese neutralisiert, einen geringen Ueberschuss an Ammoniumoxalat hinzufügt und einen Strom von mindestens 3 Volt durch die Lösung schickt. Classen's Verfahren würde für industrielle Ausnutzung zu kostspielig sein, in Anbetracht des teueren Reagenzmittels und der kostbaren dabei verwandten Platinanoden.

Im »Engineering and Mining Journal« vom 30. Januar 1897, Seite 114, schlug ich folgende Methode vor, um gesondert auf elektrolytischem Wege Nickel und Kupfer aus bessemerisiertem Rohstein oder Nickelkupfer-Legierungen zu gewinnen:

Das im Grossen und Ganzen metallische Material, welches sowohl Kupfer als Nickel und auch Edelmetalle enthält, wird in Anoden gegossen und in eine schwefelsaure Lösung dieser Metalle gegenüber von Kathoden aus Kupferblech gehängt; man elektrolysiert es, wie dies bei der Läuterung des Kupfers üblich ist, wobei alles Gold, Silber und Platin, das ursprünglich in den Anodenplatten vorhanden ist, im Anodenrückstand oder Erzschlamm gewonnen und besonders geläutert wird.

Nachdem der grösste Teil des Kupfers aus der Lösung in den Trögen abgeschieden ist, wird der Rest in besonderen Trögen vollständig ausgeschieden, indem man zu der abgenommenen nickelreichen Lösung gerade soviel Natriumsulfid fügt, dass alles Kupfer gefällt wird, oder indem man die Lösung durch ein Filter aus Nickelsulfid gehen lässt, wie dies von Dr. C. Whitehead vorgeschlagen worden ist, wobei das Nickel durch Kupfer verdrängt wird und in Lösung geht.

Die filtrierte Nickellösung ist nunmehr frei von Kupfer und kann nach erfolgter Neutralisierung oder, nachdem man sie ammoniakalisch gemacht hat, mit Graphit- oder Gaskohlenelektroden elektrolysiert und das Nickel in dicken Blättern an Kathoden aus Nickelblech abgeschieden werden.

Im vergangenen Jahre hat Dr. W. Borchers in Aachen angeregt, den gewöhnlichen Nickelkupferstein ebenso wie den bei Sudburg in Canada produzierten zu behandeln, u. zw. in folgender Weise:

Der Rohstein wird durch Schmelzen oder Zementieren angereichert, zu Anoden ausgegossen, in saurer Lösung geeigneten Elektroden gegenüber aufgehängt und der grösste Teil des Kupfers in gewöhnlicher Weise abgeschieden; die elektrolytische Lösung wird dann in besondere Tröge überführt, wo der Rest an Kupfer durch Abfalleisen ausgefällt wird; die nunmehr so ziemlich kupferreine Lösung, die noch Nickel und Eisen enthält, wird nach Zufügung von Ammoniumsulfat durch Verdampfen konzentriert, worauf die Doppelsalze von Nickel und Eisen besonders gewonnen werden; ersteres fällt nämlich bei einer Konzentration der Lösung, welche 20° bis 28° Baumé entspricht, aus, während letzteres erst auskrystallisiert, wenn eine Konzentration von 30° Beaumé erreicht ist.

Auf diese Weise wird eine Trennung des Eisens vom Nickel erzielt und kann letzteres durch Elektrolyse aus dem Nickelammonium-Doppelsalze gewonnen werden. Dieser Prozess wird nach Dr. Borchers' Angabe augenblicklich geprüft.

H. A. Frasch in Hamilton, Canada, erwirkte im Laufe der Jahre 1901 und 1902 mehrere U. S. Patente, die sich auf die elektrolytische Trennung und Gewinnung von Nickel und Kupfer beziehen.

Nach der Beschreibung im »Engineering und Mining Journal« vom 8. Sept. 1900 besteht Frasch's Verfahren in seiner Anwendung auf Kupfernickelstein hauptsächlich in der Elektrolyse einer Soollösung, wobei eine Lösung von Natronlauge in der Kathodenabteilung eines geteilten elektrolytischen Troges und Chlor in der Anodenabteilung, wo der Nickelkupferstein angebracht ist, gebildet wird, indem die in letzterem ent-

haltenen Metalle sich auflösen und Chloride bilden.

Das Kupfer in der so erhaltenen Lösung wird elektrolytisch gewonnen, das Nickel wird von Kobalt, Eisen und den noch vorhandenen Spuren Kupfer als Nickelammonium-Doppelsalz getrennt, während die Alkalilauge aus der der Kathodenabteilung entnommenen Lösung als Nebenprodukt gewonnen wird. Der grob zerstossene Rohstein wird direkt auf eine Schicht Kohlensubstanz in die Anodenabteilung des Troges eingeführt und mit einer dünnen Lage Sand bedeckt, was eine gute Scheidewand für die Trennung der schliesslichen Lösungen von Natronlauge und Metallchloriden abgeben soll. Der Trog wird nun mit Soole gefüllt und diese elektrolysiert; die in der Anodenabteilung erhaltene Metalllösung und die alkalische Lösung in der Kathodenkammer werden durch frische Salzlösungen fortdauernd ersetzt.

Wenn man festgestellt hat, dass der Nickelkupferstein am Boden des Troges genügend behandelt worden ist, damit man ihn von dem festen Rückstand entfernen muss, wird die obere Sandschicht herausgenommen und gewaschen, um wieder benutzt zu werden, während die ganz oder teilweise ausgelaugte Substanz entfernt wird.

Hoepfner's und Frasch's Verfahren sind beide im vergangenen Jahre in Hamilton (Canada) in kleinem, industriellem Massstabe geprüft worden, haben jedoch noch keine praktische Bedeutung erlangt.

D. H. Browne in Cleveland, Ohio, erwirkte ein canadensisches Patent, No. 74 401, vom 14. Jan. 1902; dasselbe ist eine Neuerteilung des Patents No. 69 729, vom 21. Dez. 1900, welches der »Canadian Copper Co.« erteilt worden war, und das im wesentlichen darin besteht, dass Anoden aus der Nickelkupfer-Legierung in einer Lösung der Nickel- und Kupferchloride aufgehängt werden und dass Kupfer aus letzteren an Kupferkathoden abgeschieden wird, wobei die Lösung durch einen Schrotturm zirkuliert, welcher Bruchstücke oder Körner von dem zu behandelnden bessemerisierten Rohstein oder der Legierung enthält, in Berührung mit einer Salzlösung und dem in einem späteren Stadium des Prozesses entwickelten Chlor, so dass noch weitere Mengen von Cupro- und Nickelchlorid gebildet werden; schliesslich wird diese Lösung nach den Kupferabscheidungströgen zurückgeführt. Wenn der grösste Teil des Kupfers so gewonnen ist, wird die nunmehr nickelreiche, jedoch kupferarme und eisenhaltige Lösung von letzterem Metall durch Ammoniak und auch von Kupfer befreit, wenn auch das Patent nicht angiebt, wie dies in der Praxis ausgeführt wird; die Chloridlösung wird elektrolysiert zwecks Gewinnung des metallischen Nickels, u. zw. mit in einer hermetisch verschlossenen Wasserkammer enthaltenen Kohlenanoden und gegenüber aufgehängten Kathoden aus Nickelblech, während das entwickelte Chlor abgeleitet und in einen Schrotturm geführt wird, wo es weitere Nickel- und Kupfermengen von dem gerade behandelten Material auflöst.

Wenn ich nicht irre, wird dieses Verfahren seit einiger Zeit in einer Anlage bei Cleveland, Ohio, angewandt; daselbst werden augenblicklich monatlich 8 bis 15 Tonnen elektrolytisches Nickel produziert.

(Schluss folgt.)

DIE AKKUMULATOREN FÜR ELEKTROMOBILEN AUF DER INDUSTRIE- UND GEWERBE-AUSSTELLUNG ZU DÜSSELDORF.

Von *Hans Dominik.*

In grösserer Menge finden sich in der Industrie- und Gewerbeausstellung Traktions-Akkumulatoren seitens der Akkumulatoren-Firmen ausgestellt. Einzelne der ausstellenden Firmen haben auch weiter Gelegenheit gefunden, ihre Zellen in mehr oder minder forciertem Betriebe vorzuführen, ein Umstand, der von einiger Bedeutung ist, da man nach einer einfachen Besichtigung einer neuen Zelle kaum ein Urteil über ihre wirkliche Leitungsfähigkeit und Brauchbarkeit fallen kann.

Allgemein zeigen die ausgestellten Traktions-Akkumulatoren eine bemerkenswerte Uebereinstimmung in gewissen grundlegenden Konstruktionsprinzipien. Gegenüber der verwirrenden Mannigfaltigkeit, die sich noch

vor kurzem auf dem Gebiete der Traktions-Akkumulatoren zwischen verschiedenen Typen bemerkbar machte, ist diese Uebereinstimmung bedeutungsvoll. Sie darf als Kennzeichen dafür gelten, dass man sich einem einigermassen vollkommenen Typus nähert und in der Hauptsache die bestmögliche Konstruktion gefunden hat. Etwas Aehnliches hat man beispielsweise vor Jahren im Fahrradbau erlebt, wo alle Fabriken unter Aufgabe der eigenen, recht phantastischen Lyra- und Kreuzgestelle schliesslich zum Humbertrahmenbau übergingen. Etwas Gleiches hat sich später im Dynamomaschinenbau ereignet, wo für Gleichstrommaschinen wenigstens die einfache Aussenpoltype mit Trommelanker so gut wie ausnahmslos ausgeführt wurde.

Für Traktions-Akkumulatoren besteht dieses gegenwärtig bereits den Erzeugnissen mehrerer Firmen Gemeinsame in einer Aufstellung der negativen Platten auf angegossenen seitlichen Bleifüssen derart, dass der Raum direkt unter ihnen frei bleibt und sie von einer sich dort etwa bildenden Oxydschlammschicht nicht berührt werden. Weiter werden ausnahmslos die positiven Platten so hoch gehängt, dass sie keine Berührung mit dem Boden haben. Auf diese Weise ist auch hier jeglicher Zusammenhang der wirklich noch wirksamen Masse mit am Gefässboden lagernden abgefallenen Teilchen ausgeschlossen. Die Bildung von Lokalströmen, welche stellenweise Totalentladungen in den Platten und weiter ein Krummwerden derselben zur Folge haben können, ist daher unmöglich gemacht, und abgesehen vom besseren Wirkungsgrad eine höhere Lebensdauer der Platte selbst gewonnen. Um weiter einen Kurzschluss zwischen positiven und negativen Platten durch Brocken herausgefallener Masse, welche sich zwischen den Platten klemmen könnten, zu vermeiden, wird ziemlich allgemein die Anwendung perforierter, gewöhnlich noch irgendwie gewellter oder gerippter Hartgummiplatten zwischen den Elektroden beliebt. Trotzdem dadurch der leitende Säurequerschnitt recht bedeutend verringert wird, wachst der innere Widerstand der Zellen nur unerheblich. Es ist dies wohl daher zu erklären, dass der hauptsächlichste Teil des inneren Widerstandes durch den Uebergangswiderstand zwischen der Platte und der Säure selbst gebildet wird. Da die benetzte Plattenfläche durch die Hartgummibleche in keiner Weise verkleinert wird, so ist die geringe Widerstandszunahme bei Anwendung derselben erklärlich.

In konstruktiver Beziehung sucht man ferner die Platten gegen die unvermeidlichen Erschütterungen und Stösse beim Automobilbetrieb nach Möglichkeit durch federnde Aufhängung und kompakte Ausführung zu schützen. In elektrischer Beziehung ist eine möglichst hohe Kapazität pro Kilogramm Plattengewicht erwünscht. Diesem Bestreben stehen zwei andere Faktoren entgegen. Einmal wird verlangt, dass der innere Widerstand derartig gering sei, dass auch bei momentanen starken Stromentnahmen kein nennenswerter Stromabfall auftritt. Diese Forderung bedingt die Anwendung eines ziemlich kräftigen Stromsammlers aus massivem Blei in der aktiven Masse. Elemente, welche aus kompakten Superoxydblöcken bestehen und nur schwache metallische Bleirahmen oder -Netze für die Stromabnahme enthalten, zeigen natürlich bei stärkerer Stromentnahme einen erheblichen Spannungsabfall, da Bleisuperoxyd ein weniger guter Leiter ist. Allgemein sind daher für die in Düsseldorf ausgestellten Akkumulatoren entweder Grossoberflächenplatten oder doch sehr starke Gitter zur Anwendung gekommen. Natürlich ist bei diesen eine Kapazität, wie man sie mit Superoxydblöcken erreichen kann, nicht zu erwarten.

Ferner wirken auch die berechtigten Anforderungen an die Lebensdauer einer allzu weit getriebenen Kapazität entgegen. Baut man Rekordbrecher im Stile unserer amerikanischen Vettern, so wird man natürlich die Kapazität auf die Spitze treiben, man wird zu Werten von 20 oder gar 25 Ampèrestunden pro Kilogramm Plattengewicht kommen, aber für eine wirtschaftliche Praxis wenig beweisen. Hat man dagegen, wie dies beispielsweise mit den Kölner Akkumulatorenwerken der Fall ist, den Elektromobildroschkenbetrieb einer Grossstadt in eigener Regie, so wird man die wirtschaftlichen Momente auf das sorgfältigste berücksichtigen und Traktions-Akkumulatoren herstellen, welche nicht allein durch eine hohe Kapazität sich auszeichnen, sondern ebenso auch bei ungünstigsten Verhältnissen eine hohe Lebensdauer aufweisen.

Die Angabe der Lebensdauer erfolgt auf verschiedene Weise. Einmal kann man die mit einer Batterie zurückgelegten Kilometer angeben und beispielsweise sagen, die Traktions-Akkumulatoren leisten 10000 km, bevor die positiven Platten auswechselungsbedürftig werden. Diese Art der Angabe ist wohl statthaft, wenn sie sich in eine geschlossene Rentabilitätsberechnung einfügt. Ausserhalb eines solchen Zusammenhanges kann sie jedoch zu irrigen Schlüssen führen. Es leuchtet ja ohne weiteres ein, dass es mit Elementen derselben Lebensdauer möglich ist, sehr verschiedene Kilometer zu erzielen,

je nachdem man den Wagen mit einer reichlichen oder weniger reichlich bemessenen Batterie ausstattet.

Die absolute Lebensdauer wird daher besser durch die Zahl der Ladungen und Entladungen innerhalb technisch gestatteter Grenzen ausgedrückt, welche die Batterie erträgt, bevor die positiven Platten auswechselungsbedürftig werden. Wird dabei noch gesagt, ob Ladung und Entladungen im erschütterungsfreien Zustande vorgenommen wurden oder ob die Batterie gleichzeitig Erschütterungen ausgesetzt war, so erhält man recht gut bestimmte und brauchbare Angaben.

Im folgenden mögen nun die Erzeugnisse der Akkumulatorenfabriken, soweit sie nicht lediglich in Verbindung mit Fahrzeugen zur Ausstellung gelangten, und soweit die ausstellenden Firmen keinen Widerspruch erhoben, behandelt werden:

I. Die Traktions-Akkumulatoren der Kölner Akkumulatoren-Werke, vorm. Gottfried Hagen.

In der Ausstellung der Kölner Akkumulatoren-Werke nehmen die transportablen Akkumulatoren, welche für Traktionszwecke, ausserdem aber auch in gleicher Ausführung

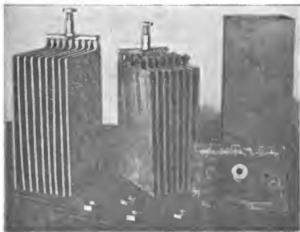


Fig. 80. Traktionszelle W 8, der Kölner Akkumulatoren-Werke, vorm. Gottfr. Hagen, auseinander genommen.

für Eisenbahnbeleuchtung benutzt werden, einen hervorragenden Platz ein. Die Gefässe dieser Zellen bestehen ausnahmslos aus Hartgummi, welches Säurefestigkeit und einen hohen Grad mechanischer Festigkeit mit einer gewissen Elastizität verbindet. In der Praxis werden mehrere derartiger Hartgummizellen zu kleinen Unterbatterien vereinigt, in handliche, aber doch recht starke und widerstandsfähige Eichenholzkästen eingebaut. So finden wir beispielsweise in der Ausstellungskoje der Kölner Akkumulatoren-Werke eine Batterie für die Zugbeleuchtung der gegenwärtig wieder so viel genannten Marienburger—Mlawkaer Eisenbahn, bei welcher je zwei Zellen in einem Holzkasten untergebracht sind und vier solcher Kasten für die Beleuchtung eines Wagens dienen.

Der Aufbau der Zellen selbst wird durch die eingefügten Figuren illustriert. Figur 80 zeigt die Traktionszelle W 8 auseinander genommen. Ganz links steht das negative Plattengerüst. Aus der Figur ist ersichtlich, wie die einzelnen Platten unten in zwei stelzenartige Stutzen auslaufen. In der Mitte der Figur steht das positive Gerüst. An der einen Seite sind die Platten desselben ebenso wie diejenigen des negativen Gerüstes durch einen massiven Bleibarren leitend verbunden, der seinerseits wieder den Polbolzen trägt. Ausserdem aber sind die positiven Platten noch durch Hartgummibolzen verbunden, die durch besondere Plattenohren geführt werden. Weiter rechts befindet sich das Hartgummigefäss und davor dessen Deckel, welcher aus Hartgummi besteht, aber durch einen Weichgummirand ohne weiteres luftdicht auf den Kasten schliesst. Diese Anordnung ist der Firma durch D. R. P. geschützt. Der Deckel trägt zwei Oeffnungen, durch welche die Polbolzen

eben durchgehen, und in der Mitte eine dritte Oeffnung, welche dem Einfüllen der Säure und dem Abzug der Gase dient. Ganz rechts endlich lebnen gegen den Hartgummikasten die Hartgummiwellbleche, welche beim Zusammenbau des Elementes zwischen positive und negative Platten geschoben werden.

Figur 81 zeigt dasselbe Element W 8 zusammengebaut. Das positive und negative Gerüst sind ineinandergeschoben. Dabei ruht das positive Gerüst mit den im Vorigen erwahnten Hartgummibolzen auf den Rücken der negativen Platten, so dass die positiven

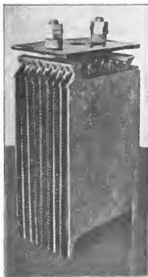


Fig. 81. Zelle W 8, zusammengebaut.

Platten mit ihrem unteren Rande weit vom Gefassboden entfernt bleiben. Die Hartgummiwellbleche sind, wie aus der Figur ersichtlich, überall zwischen die Platten gesteckt. Der Hartgummideckel ist über die Polbolzen geschoben. Figur 82 zeigt eine grossere Zelle, Type W 16, auseinandergenommen, und lasst besonders deutlich das Aussehen der Platten, insbesondere die Perforierung der negativen Platte erkennen. Die Verbindung der einzelnen Zellen unter sich erfolgt durch dünnstes, in Polschuhen steckendes Walzblei. Die Polschuhe werden mittelst der Sechskantmuttern mit den Bolzen verschraubt. Das Walzblei ist gleichzeitig saurefest und gegen Beanspruchung auf Biegung unempfindlich.

Die Traktions-Akkumulatoren der Kölner Akkumulatoren-Werke haben an mehreren Orten Gelegenheit gehabt, sich in recht rauhem Betrieb zu bewähren. An erster Stelle mag der Kölner Droschkenbetrieb erwähnt werden, bei welchem die Droscbke eine Batterie von 550 kg mit sich führt und mit dieser mit einer Ladung einen Weg von 75 km zurücklegen kann. In diesem Betriebe haben die positiven Platten, welche am ersten reparaturbedürftig werden, durchschnittlich 10000 km Fahrt ausgehalten, bevor ihre Auswechselung erforderlich wurde.

An zweiter Stelle wurden die Batterien für den Betrieb der Ausstellungsrundbahn benutzt, und dieser Betrieb bedeutete gleichfalls eine recht scharfe Probe für sie. Diese Ausstellungsrundbahn wurde mit Duplexwagen der Helios-Elektrizitäts-Gesellschaft betrieben, welche wagenbautechnisch recht interessant sind und die gelungene Lösung eines guten Verwandlungswagens darstellen. Die Wagen wurden für reinen Batteriebetrieb eingerichtet, da das Anbringen irgend welcher Oberleitung auf dem Ausstellungsterrain nicht angängig war. In Berücksichtigung der Steigungen und weiter in Rücksicht auf das Anfahren waren die Batterien so zu wählen, dass sie während der Anfahrtperiode in Kurven und Steigungen 20 PS. liefern und im Mittel 6 PS. hergeben konnten. Für den Betrieb der Wagen wurden seitens der Helios-Elektrizitäts-Gesellschaft besondere Motoren eingebaut, welche eine mittlere Betriebsspannung von 170 Volt hatten. Infolgedessen konnte eine Batterie von 86 Zellen entsprechend einer Ladespannung von 220 Volt benutzt werden. Bei dieser Anordnung hatten die Motoren die weniger gebräuchliche Spannung, während sich für die Ladeperiode die gebräuchliche 220-Voltspannung ergab. Die Wagen konnten daher einmal je zwei in Serie durch das Ausstellungsnetz, welches 220 Volt führt, geladen werden. Sie konnten aber auch, falls die Ausstellungsleitung versagen sollte, an das städtische Netz mit 220 Volt einzeln angeschlossen werden.

Einige Schwierigkeiten machte die Unterbringung der Batterie in den Duplexwagen. Dieselben sind mit Querbänken ausgerustet, so dass eine Unterbringung der Batterie unter den Sitzen nicht thunlich war. Man entschloss sich daher, dieselben unterhalb des Wagenfussbodens unterzubringen, jedoch erschien die Unterbringung der ganzen Batterie unter den Plattformen nicht empfehlenswert, weil dadurch eine zu starke

Beanspruchung der Längsträger des Wagenfussbodens hervorgerufen worden wäre. Die Batterie wurde daher geteilt, und der grösste Teil derselben (54 Zellen) wurde an Stelle des zweiten Motors in das eine Untergestell eingebaut. 8 Zellen wurden zwischen Motor und vorderem Querträger untergebracht und je 12 Zellen wurden unter jedem Perron aufgehängt. Die Zellengruppen wurden in solide Kasten aus Eschenholz eingebaut. Ueber denselben hat der Wagenboden aufnehmbare Deckel, so dass die Zellen leicht besichtigt werden können. Bereits zu Beginn des Betriebes wurde diese Konstruktion mehrfach unerwarteter Weise auf ihre Haltbarkeit geprüft. Es ereigneten sich zuerst häufige Entgleisungen auf den noch wenig in Ordnung befindlichen Gleisen, bei welchen die Kasten mit dem vollen Wagengewicht üble Stösse empfingen. Trotzdem kamen Defekte und Undichtigkeiten nicht vor.

Die genannte Akkumulatorenausrüstung eines Wagens der Ausstellungsrundbahn wiegt 2200 kg und reicht mit einer Ladung für gut 100 km Fahrt. Bei einem derartigen Traktionsradius gebrauchen diejenigen Wagen, welche täglich von 11 Uhr früh bis 11 Uhr abends auf der Strecke waren und in der Stunde drei Runden gleich 10 km zurücklegten, nur eine einmalige tägliche Ladung.



Fig. 82. Auseinandergenommene Zelle W 16 der Kölner Akk. Werke.

Bei der Beschaffung einer wirtschaftlichen Traktionstype wird der Traktionskoeffizient, d. h. der für das Tonnenkilometer aufzuwendende Betrag in Wattstunden, eine entscheidende Rolle spielen. Bei Strassenbahnen ist dieser Betrag verhaltnismassig niedrig, und man wird daher für deren Betrieb allgemein Batterien wählen, welche auf das Kilogramm Plattengewicht eine geringere Kapazität aufweisen, dafür aber eine höhere Lebensdauer zeigen. Das hierdurch resultierende Batteriemehrgewicht erfordert einen verhaltnismässig geringen Mehraufwand an Strom für die Fortbewegung des Wagens, wahrend infolge der längeren Lebensdauer Reparaturkosten in höherem Masse gespart werden. Anders wirken die Dinge bei Automobilen, welche in der Horizontalen einen Aufwand von 70 bis 100 Wattstunden pro Tonnenkilometer verlangen. Hier würde die Verwendung schwerer Batterien gewöhnlich mehr Kosten verursachen, als an Reparaturkosten gespart wird. In Berücksichtigung dieser Verhältnisse bauen die Kölner Akkumulatoren-Werke ihre Traktionsbatterien derart, dass sie bei fünfstündiger Entladung etwa 10 Ampèrestunden auf das Kilogramm kompletten Zellengewichtes ausgeben und dabei 150 Entladungen mit Sicherheit aushalten.

Angesichts der grossen Misserfolge, welche das sogenannte gemischte System auf Strassenbahnen gezeitigt hat, verdient das gute wirtschaftliche Ergebnis, welches die Firma mit dem Akkumulatorenbetrieb der Kölner Droschken bis jetzt gehabt hat, besonders hervorgehoben zu werden. Wenn man den Ausführungen der Firma selbst folgen darf, ist der Misserfolg bei den Strassenbahnen hauptsächlich der unbeauf-

sichtigten Ladung zuzuschreiben. Einmal sind die Zellen vielfach über die Gebühr geladen worden, solange der Wagen eben an der Oberleitung lag. Dadurch ist einmal ein übermässiger Stromverbrauch zustande gekommen. Ferner aber hat auch vielfach eine Entladung der Batterie in die Oberleitung selbst stattgefunden, sobald deren Spannung aus irgend welchen Gründen unter die gewöhnliche Grenze zurückging. Thatsächlich ist es ja in Berlin mehrfach vorgekommen, dass auf einer viertelstundenweise stromlosen Oberleitung etwa fünf Akkumulatorenwagen und zehn reine Motorwagen flott verkehrten, ohne dass jemand von der Stromlosigkeit eine Ahnung hatte. Während der Zeit haben eben die Motorwagen mit von dem Strom der wenigen Akkumulatorenwagen gezehrt, der sich rückwärts in die Leitung ergoss. Dass alle derartigen Vorgänge entweder durch Ueberladung der Platten oder durch allzu starke Entladung derselben zum schnellen Ruin der Batterie führen müssen, liegt auf der Hand. Beim Automobilbetrieb wird die Ladung stets unter Aufsicht mit genügender Spannung und genügender Zeit vor sich gehen können, und hier dürfte eine derartige Schädigung daher kaum zu fürchten sein.

II. Die Traktionsakkumulatoren der Behrend-Akkumulatoren-Werke, G. m. b. H. Frankfurt a. Main.

Die Traktionsakkumulatoren der Behrend-Akkumulatoren-Werke sind auf Grund eingehender und umfassender Automobil- und Akkumulatorenversuche konstruiert worden. Auch hier ist man zu dem Wert von rund

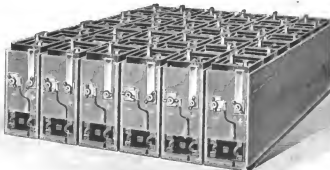


Fig. 83. Traktionsbatterie für Automobilen, 42 Zellen.

10 (genau 10,5) Ampèrestunden für das Kilogramm kompletten Zellengewichtes bei einer fünfstündigen Entladung gekommen. Die Zellen der Behrend-Akkumulatoren bestehen gleichfalls aus Hartgummi, die negativen Platten stehen auf Bleifüsschen und zwar noch auf besonderen, am Zellenboden angebrachten Verstärkungsrippen aus elastischem Gummi, und die positiven Platten sind ähnlich, wie dies bei den Zellen der Kölner Akkumulatoren-Werke der Fall ist, auf die Rücken der negativen Platten aufgehängt. Durch diese Anordnung ist eine ganz vorzügliche Federung des Materials erreicht worden, da Stösse, welche die positive Platte erreichen sollen, sich erst durch die elastischen Gummirippen und weiter durch die Masse der negativen Platten fortpflanzen müssen. Die einzelnen Platten werden ebenfalls durch perforierte Hartgummibleche auseinandergehalten. Die Platten der Traktionszellen selbst sind Gitterzellen aus Hartblei, welche die aktive Masse in möglichst vollkommener und gut leitender Weise umfassen und ein Herausfallen einzelner Teile nach Möglichkeit verhindern. Nach dem Einfüllen der Masse in die Gitter, welches auf maschinellem Wege erfolgt, werden die Platten gepresst und perforiert. Die ursprüngliche Zusammensetzung der Einstreichmassen, welche nach der Formierung an den positiven Platten natürlich Bleisuperoxyd, an den negativen Platten metallischen Bleischwamm ergeben müssen, ist, wie gewöhnlich, Fabrikgeheimnis. Jede Akkumulatorenfabrik, welche derartige pastierte Platten verfertigt, sucht ja eine Masse zu finden, welche vor der Formierung leicht bearbeitbar und nebenbei auch billig ist, und welche nach der Formierung einen

gut porösen, aber doch möglichst haltbaren Superoxyd- bezw. Bleischwammkörper giebt. In welchem Masse dies gelingt, kann natürlich nur der praktische Erfolg zeigen. Die Behrend-Akkumulatoren-Werke geben für ihre positiven Platten ebenfalls 150 Entladungen an, bevor Reparaturbedürftigkeit eintritt. Man darf daher wohl annehmen, dass die Platten den Anforderungen, welche man nach dem gegenwärtigen Stande der Technik hinsichtlich der Kapazität und Lebensdauer an eine Batterie stellen darf, entsprechen.

Erwähnenswert ist auch die Verbindung der einzelnen Elemente bezw. Batteriegruppen, welche bei den Behrend-Akkumulatoren durch eingelöteten Silberdraht erfolgt. Allgemein werden für derartige Verbindungen gegenwärtig ausserdem noch die Metalle Kupfer und Blei verwendet. Das Kupfer ist unter allen Umständen bedenklich, denn auch nur geringe Teile desselben können durch Schwefelsäure zu Kupfervitriol aufgelöst werden und, in die Zellen gelangt, diese dauernd unbrauchbar machen. Dem Blei sagen die Behrend-Akkumulatoren-Werke nach, dass daraus gefertigte positive Polbolzen während des Betriebes durch Oxydierung zerfressen werden. Dagegen soll das Silber durch Schwefelsäure nicht angegriffen werden, und infolge seiner guten Leitungsfähigkeit sollen sich die Silberverbindungen nicht viel teuerer stellen als die sonst üblichen Bleilamellen.

Die Zusammensetzung der Zellen zur Automobilbatterie erfolgt auch nach den Erfahrungen der Behrendwerke am besten, indem zunächst einzelne Elementengruppen in transportablen Holzkästen untergebracht werden. Es empfiehlt sich, diese Gruppen so zu wählen, dass sie nicht mehr als 70 bis 80 kg wiegen. Die Fig. 84 zeigt einen Behrend-Traktionsakkumulator, welcher aus sechs derartigen Gruppen von je sieben einzelnen Elementen besteht. Die Anbringung dieser Batterie am Fahrzeug soll so geschehen, dass sie seitlich in irgend welche Behälter hineingeschoben werden können und später von oben zugänglich und beobachtbar sind. Der Anschluss der Batteriekästen untereinander und an die Leitungen des Kontrollers erfolgt am besten durch kräftig dimensionierte Klemmschrauben mit Flügelmuttern an der am bequemsten zugänglichen Aussenseite des Kastens. Diese Verbindungen sind auf Fig. 83 deutlich ersichtlich. Ueber die Reparaturkosten einer Traktionsbatterie ergiebt sich nach den Erfahrungen der Behrendwerke unter der recht ungünstig gewählten Annahme, dass die positiven Platten bereits nach 120, die negativen Platten nach 360 Entladungen ausgewechselt werden müssen, die weiter unten stehende Aufstellung. Dabei ist ein gewöhnliches Personenfuhrwerk angenommen, welches mit einer Batterie von 40 Elementen der Type 9 der Firma ausgerüstet ist und im täglichen Fuhrwerksbetrieb je 50 km zurücklegt. Es ergeben sich dann die folgenden Ausgaben und Aufstellungen:

3 malige Erneuerung der pos. Sektionen: — $3 \times 40 \times 4{,}3$	M. 518,—
1 malige Erneuerung der neg. Sektionen: — $1 \times 40 \times 4{,}8$	» 192,—
Arbeitslohn für Umbau: 4×4 Tage à M. 4,— . .	» 64,—
	M. 774,—
abzüglich ungefährer Wert des Altmaterials 670 kg à kg M. 0,13	» 87,—
	M. 687,—

Bei 360×50 durchfahrenen Wagenkilometern betragen die Erhaltungskosten also:

687 : 18,000 = Pf. 3,81 per Wagenkilometer
resp. 687 : 360 = M. 1,91 per Tag.

Selbstverständlich sind in dieser Aufstellung schwere Havarien, welche zu ausgedehnten Zellenbeschädigungen führen können, nicht vorgesehen, obwohl man in der Praxis auch mit dergleichen rechnen muss. Jedenfalls ergeben sich bei dieser Aufstellung die Kosten für die Batterie, welche ja den Löwenanteil an allen Reparaturausgaben eines Elektromobils verlangt, geringer wie vielleicht zu erwarten, und der Batteriebetrieb der Automobilen erscheint danach keineswegs in einem durchaus ungünstigen Lichte. (Ein zweiter Artikel folgt.)

REFERATE.

Ueber die Elektrogalvanisierung. C. F. Burgers und Carl Hambuchen. (Electrical World and Engineer, 1902. 411—416.)

Kaum weniger wichtig als die Fragen, welche die Anwendung des Eisens als Konstruktionsmaterial betreffen, ist das Problem des Schutzes von Eisenbauten gegen Rost. Von besonderer Bedeutung ist in dieser Hinsicht Zink,

und wenn dieses auch schon seit mehr als einem Jahrhundert in ausgedehntestem Masse als Eisenüberzug Verwendung findet, so bleibt doch noch viel zu thun übrig, um die üblichen Verfahren wirklich wirksam zu gestalten.

Erst in neuerer Zeit ist man daran gegangen, die Elektrizität für diesen Zweck dienstbar zu machen. Es scheint nun, als ob an Stelle der jetzt meist gebräuchlichen warmen Galvanisierungsverfahren im Laufe der Zeit die Abscheidung von Zink auf elektrolytischem Wege treten würde, wenn erst die mannigfachen Schwierigkeiten, die ein solches Verfahren bietet, überwunden sein werden.

Da Zink elektropositiver als Eisen ist, sollte man eigentlich erwarten, dass es sich schnell auflösen und das Eisen bloslegen würde; dies wird jedoch durch Bildung eines Oxyds, Karbonats, oder einer basischen Zinkverbindung verhindert, die manchmal das Zink völlig überzieht und es gegen weitere Angriffe schützt. Wenn das Zink nun über dem zu schützenden Metall ein absolut kontinuierliches Lager bildete, würde seine galvanische Eigenschaft nicht in Betracht kommen; dies ist jedoch fast nie der Fall, da fast immer, wenn auch häufig mikroskopisch kleine, Poren vorhanden sind. Das warme galvanische Verfahren, bei dem das sorgfältig gereinigte Eisen in ein Bad von geschmolzenem Zink getaucht wird, hat manche Nachteile, die bei der Anwendung von Elektrizität vermieden werden: Die Notwendigkeit, das Zink fortdauernd mit einem beträchtlichen Aufwand von Wärme in geschmolzenem Zustande zu erhalten und auch das Eisen von dem Eintauchen auf eine der Schmelztemperatur des Zinks nahekommende Temperatur zu bringen, die Bildung von Legierungen, die zwischen dem Zink und den Eisenwänden des Troges stattfindet und denselben auf die Dauer unbrauchbar macht, vor allem aber die Unmöglichkeit, die Dicke der bereits niedergeschlagenen Zinkschicht irgendwie zu kontrollieren, sind ganz bedeutende Missstände.

Dem gegenüber kann von dem elektrischen Prozess gesagt werden, dass derselbe den Niederschlag eines durchaus gleichförmigen, dichten Zinküberzuges ermöglicht; da nun die Wirksamkeit des Schutzes mit der Dicke des dünnsten Teiles des Ueberzuges proportional ist, so liegt die grössere Sicherheit und vor allem die grössere Wirtschaftlichkeit des elektrolytischen Verfahrens auf der Hand. In Anbetracht der grösseren Dichte und höheren Reinheit des elektrolytischen Zinkes erzielt man mit letzterem dem heissen Verfahren gegenüber einen 50 bis 100 Prozent grösseren Wirkungsgrad, was Korrosionsbeständigkeit anbelangt.

Ausserdem hat man die Regulierung der Dicke des Niederschlages völlig in seiner Hand und kann dieselbe jederzeit kontrollieren; auch kann man auf elektrischem Wege weit dickere Zinkschichten niederlegen, als dies sonst möglich ist. Manchmal würde ein Gegenstand durch Wärme beschädigt werden und liesse sich daher das heisse Verfahren auf ihn überhaupt nicht anwenden, während die Galvanisierung auf elektrischem Wege ausgezeichnet von Statten geht.

Während ferner alle Vertiefungen und Linien, welche die Oberfläche zeigt, durch geschmolzenes Zink mehr oder weniger ausgeglichen werden, treten sie durch Behandlung mit elektrolytischem Zink eher noch mehr hervor, was für die Erhaltung von Gravierungen etc. von höchster Bedeutung ist.

Wenn man behauptet hat, dass die Festigkeit, mit der elektrolytisches Zink am Eisen haftet, geringer wäre als die des geschmolzenen Zinkes, so liegt dies nur an unzureichender Herrichtung der Oberflächen. Nicht zu vergessen ist auch der Umstand, dass der elektrische Prozess keine so zeitraubenden Vorbereitungen erfordert, wie der andere.

Freilich sind andererseits die Anlagekosten etwas höher, da die Tröge beim elektrolytischen Verfahren in Anbetracht der viel geringeren Niederschlagsgeschwindigkeit grösser sein müssen. Aber diese geringen Mehrkosten kommen ebenso wenig wie der höhere Preis des nötigen reineren Zinks (beim Tauchprozess verwendet man das gewöhnliche Zink des Handels) in Betracht gegenüber den sonstigen Ersparnissen.

Nun muss man unterscheiden, ob beim Elektrogalvanisieren lösliche oder unlösliche Anoden benutzt werden; die erste Methode ist fast ausschliesslich in den Vereinigten Staaten üblich, während man in England die zweite vorzieht. Gegen die Verwendung löslicher Anoden wird oft eingewandt, dass ihre theoretische Eigenschaft, das Bad, wie wünschenswert, bei konstanter Zusammensetzung zu erhalten, in praxi illusorisch wird. Andererseits kann man den wohl kontrollierbaren schnellen Aenderungen der Zusammensetzung, die beim Gebrauch von unlöslichen Anoden eintreten, durch geeignete Regulierung der Zirkulation der Lösung leicht abhelfen. Die sauere Beschaffenheit der aus den Trögen entnommenen Lösung wird durch Berührung mit einer Mischung von feinverteiltem Zink und Koks neutralisiert und so die Acidität fortdauernd begrenzt.

Die an den Bleianoden, die bei dem bekannten Cowper-Coles'schen Verfahren zur Anwendung kommen, stattfindende Reaktion äussert sich im Freiwerden des SO_4-Radikals, welches durch Verbindung mit dem Wasser Schwefelsäure bildet und Sauerstoff freimacht, der seinerseits die Oberfläche der Platte zu Bleisuperoxyd oxydiert. Letzteres verhindert nach Bildung einer Schicht von gewisser Dicke weitere Einwirkungen auf die Bleiplatte und macht dieselbe äusserst dauerhaft.

Bei Benutzung von Bleianoden ist die zu überwindende elektromotorische Gegenkraft gleich 2.65 Volt, während sie nur 0.03 Volt beträgt, wenn man das Blei durch Zink ersetzt. Man sollte daher von der Verwendung löslicher Zinkanoden weit bessere Resultate als von Bleianoden erwarten. Die günstigen theoretischen

Verhältnisse werden jedoch zunächst durch den Umstand verschlechtert, dass sich auf der Zinkoberfläche ein Ueberzug niederschlägt, der sich der Auflösung des Zinks widersetzt, den elektrischen Leitungswiderstand erhöht und sich schliesslich ablösen und durch Berührung mit der Kathode die Qualität des Metallniederschlages beeinträchtigen kann. Ferner lässt sich die für ein gutes Funktionieren erforderliche Konstanz der Acidität nur schwierig und unökonomisch erhalten.

Ein ideales Verfahren hätte man bei Anwendung von Zinkanoden, bei denen das Metall, so lange kein Strom durchgeht, nicht angegriffen würde, und wo während des Stromdurchganges gleichmässige Korrosion des Zinks stattfände, ohne dass es zur Bildung des oben erwähnten Ueberzuges käme. Versuche haben ergeben, dass man derartige Verhältnisse sehr wohl verwirklichen kann.

Die Qnalität des Zinkniederschlages hängt fast ausschliesslich von der Zusammensetzung der Lösung ab. Zinksnlfat ist dem Chlorid sicherlich vorzuziehen, jedoch thnt man im Interesse der Güte des Niederschlages gut daran, eine sehr geringe Quantität freie Schwefelsäure zuzufügen. Nur muss man sich vor einem Ueberschuss hieran hüten, da ein solcher das niedergeschlagene Metall wieder auflösen würde.

Zahlreiche Verbindungen sind nun angewandt worden, um als Zusatz zu Zinksulfat die Güte des Niederschlages zu erhöhen; Aluminiumsulfat übt z. B. in ganz hervorragender Weise eine derartige Wirkung aus. Um die bisher nicht festgestellte Ursache dieser Eigenschaft des Aluminiumsulfats zu untersuchen, haben nun die Verfasser einige Versuche angestellt, aus deren Resultaten sie folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Bekanntlich ist der Niederschlag eines Metalls, der derartig erfolgt, dass die Ionen des Metalls direkt durch die Wirkung des Stromes aus der Lösung ausgetrieben werden, nicht so günstig, als wenn die Wirkung sekundär ist, d. h. elektropositivere Ionen freiwerden, welche ihrerseits das Metall austreiben. Nun ist in der fraglichen Zinklösung das Aluminium ein solches positiveres Ion, welches beim Freiwerden nicht dem Zinksulfat reagiert und Zink niederschlägt. Es findet also neben dem Freiwerden von Zink durch primäre Wirkung ein solches auch auf sekundärem Wege statt, welch letzteres die Qualität des Niederschlages bedeutend verbessert. Wenn Aluminiumsulfat mit grösserem Vorteil zu verwenden, ist als die Sulfate der noch positiveren Elemente Kalium und Natrium, so liegt das wohl daran, dass das Kathoden-Entladungspotential bei Alnminiumsulfat dem des Zinksulfats sehr nahe kommt, wenn es auch etwas höher ist, während bei Kalium und Natrium der Unterschied ganz bedeutend grösser ist und also deren Ionen nnr dann an der Reaktion teilnehmen, wenn entweder die Stromdichte äusserst hoch oder die vorhandene Zinkmenge im Verhältnis sehr gering ist. Alann wird häufig als billigste Qnelle von Aluminiumsulfat den Plattierungslösungen zugegeben; Ammoniumsulfat lässt sich gleichfalls neben oder an Stelle von Aluminiumsulfat verwenden, wenn es auch nicht ganz so günstig wirkt wie dieses.

Bei einem in den Vereinigten Staaten patentierten und angewandten Verfahren werden der Lösung als wesentliche Bestandteile gewisse organische Substanzen zugegeben, u. z. gleichzeitig mit Aluminium- und Zinksulfat. Organische Säuren nnd gewisse andere organische Substanzen verhindern nämlich die Bildung von basischen oder unlöslichen Niederschlägen aus wässerigen Lösungen von Aluminiumsalzen. Derartige Zusätze komplizieren jedoch die Zusammensetzung der Lösung und erfordern eine äusserst umständliche Behandlung und fortwährende Ueberwachung, wenn günstige Verhältnisse dauernd erhalten werden sollen.

Eine ganz besondere Schwierigkeit, die bei dem elektrolytischen Niederschlagen von Zink auftritt, besteht in der verschiedenen Leichtigkeit, mit der die einzelnen Eisensorten das Metall annehmen. Je mehr Kohle und Graphit das Eisen nämlich enthält, desto schwieriger ist es, einen gleichmässigen Zinkniederschlag zu erzielen. Die Verfasser stellen fest, dass andere Substanzen, mit Ausnahme vielleicht von Silicinm, diese Eigenschaft, die umliegenden Eisenteile gegen den Zinkniederschlag zu schützen, nicht besitzen. Weitere Versuche stellen im Einklange mit Coehn's Untersuchungen fest, dass eine weit höhere Stromdichte erforderlich ist, um das Entladungspotential auf den zur Abscheidung von Zink auf Graphit nötigen Betrag zu bringen, als dies bei Abscheidung auf den untersuchten Metallen der Fall ist.

Da bei dem Niederschlagen von Zink Unregelmässigkeiten der Oberfläche auf die Gleichförmigkeit des Ueberzuges viel nachteiliger wirken, als dies bei den meisten anderen Metallen der Fall ist, ist es von Wichtigkeit, durch Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung diese störende Wirkung möglichst zu verringern. Die Gestalt der Anode muss ferner der Form des zu plattierenden Gegenstandes angepasst werden, so dass die Entfernung von der Anode nach jedem Teil der Kathode möglichst gleichmässig ist. An der Anode muss die Stromdichte geringer als an der Kathode sein. Um die Adhäsion der Niederschläge zu erhöhen, fügt man häufig gewisse Lösungen hinzu, am besten Zinnchlorid, das von Zeit zu Zeit in kleinen Mengen zugegeben wird.

Nächst den erwähnten Umständen kommt auch die geeignete Zurichtung der zu plattierenden Fläche in hohem Grade in Betracht, nnd hier bleibt noch viel zu wünschen übrig. Oel und Fett werden gewöhnlich durch Eintauchen in heisse Alkalilösung, Krusten und Rost durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entfernt.

Besonders wichtig neben der Reparierung der Flächen wäre aber für die Entwicklung der

elektrogalvanischen Methoden die Auffindung besserer Verfahren zur Behandlung der Substanzen, ihrer Aufhängung und Herausnahme aus dem Bade, und leichteren Erhaltung konstanter Lösungen. Von ungeheurer Bedeutung wäre es auch, der grösseren Langsamkeit, mit der das Verfahren im Vergleich zum galvanischen arbeitet, wirksam abzuhelfen. A. G.

Neue Edison'sche Akkumulatoren-Patente. (The Electrician, 1902. 38. 416.)

Von den vier Thomas A. Edison am 8. Juli erteilten Patenten haben drei denselben Titel: »Umkehrbare galvanische Batterie« und führen verschiedene Kompositionen aktiver Masse.

No. 704303 ist eine Batterie mit alkalischem Zinkerz als Elektrolyt, und ein »Sauerstoff-Aufspeicherungs«-Element, welches eine genaue Mischung von fein zerteiltem Quecksilberoxyd und Flockengraphit ist. Eine Magnesiumplatte nimmt das niedergeschlagene Zink auf. Die in Patent No. 704303 beschriebenen Batterie-Teile enthalten einen alkalischen Elektrolyten und zwei Leitungsträger, wovon der eine aus einem feingeteilten Eisenoxyd, der andere aus einem mit Flockengraphit gut gemischten Kobaltoxyd besteht. Letzteres soll mehr Sauerstoff als das schwarze Kobaltoxyd (Co_3O_4) haben. Feinverteiltes Kupfer, mit Flockengraphit vermischt, bildet das Material, welches von einem Leitungsträger in der in Patent No. 704306 beschriebenen Batterie getragen wird, und ein elektrolytisches Nickeloxyd oder passendes magnetisches Material, anders wie Eisen, wird von dem zweiten Träger gehalten. No. 704305 bezieht sich auf eine »Elektrode für Batterien«, welche aus einem Träger besteht, der eine Anzahl von Taschen oder Gefässen enthält, in welchen die aktive Masse plaziert ist. Diese Taschen sind in wesentlich derselben Ebene angeordnet, da jede Tasche aus elastischem Stoff mit gerunzelten Wänden besteht. F. v. S.

Gewinnung von Schwefelkohlenstoff im elektrischem Ofen. (Elektrot. Zeitschr. Wien, 1902. 40.)

Bekanntlich hat die vor einigen Jahren zuerst versuchte und dann sehr rasch eingeführte Herstellung von Phosphor im elektrischen Ofen eine Umwälzung der Phosphorgewinnung hervorgerufen. Wird Kohle mit phosphorsaurem Kalk in den elektrischen Bogen gebracht, so destilliert aller Phosphor ab und kann in Vorlagen aufgefangen werden. Dieselbe Umwälzung scheint der Schwefelkohlenstoffgewinnung bevorzustehen, für die Ed. R. Taylor ebenfalls ein elektrothermisches Verfahren ausgearbeitet hat, das sich als vorteilhafter erweist als die bisherige Darstellung durch Glühen von Kohle mit Schwefel n stehenden eisernen Retorten. Taylor benutzt zwei ineinanderstehende Cylinder, deren innerer Kohle enthält, während der ringförmige Raum zwischen beiden mit Schwefel gefüllt wird. Beide Massen sinken allmählich nieder und gelangen zwischen zwei grosse Elektroden, deren Lichtbogen die Vereinigung von Schwefel und Kohle bewirkt. Da Sauerstoff keinen Zutritt hat, so ist der Abbrand der Elektrodenkohlen gering.

Schmelzen von Quarz im elektrischen Ofen. R. S. Hutton. Owen's College Manchester. (Electrochemical Industry I. 58.)

Verf. hat Quarz im elektrischen Ofen geschmolzen, um Quarzfäden und kleine Röhrchen zu wissenschaftlichen Zwecken darzustellen. Er erhielt eine durchsichtige, glasähnliche Masse, welche einen ausserordentlich kleinen Ausdehnungskoeffizienten und einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Beim Schmelzen müssen natürlich Vorkehrungen getroffen werden um den reduzierenden Einfluss der Elektrodenkohlen abzuhalten, da sonst Silicium und Carborund entstehen würde. m—.

Ionenwanderungsgeschwindigkeit in flüssigem Ammoniak. E. C. Franklin und H. P. Cady. (Electrochemical Industry Vol. I No. I.)

E. C. Franklin und C. A. Kraus haben schon früher (Amer. Chem. Journ. 23, 277–313; 1901) eingehende Messungen über die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen in flüssigem Ammoniak angestellt. Sie fanden, dass trotz des erheblich kleineren Dissociationsgrades die Leitfähigkeit für grosse Verdünnungen meist erheblich grösser war als in Wasser, und vermuteten, dass diese Erscheinung durch eine sehr grosse Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen hervorgerufen werde. Um dies festzustellen haben Franklin und Cady neuerdings die Wanderungsgeschwindigkeiten in flüssigem Ammoniak direkt gemessen. Zu ihren Messungen benutzten sie im Prinzip die bekannte Anordnung von Lodge. Die Einzelheiten des etwas komplizierten Apparates können im Auszuge nicht gut wiedergegeben werden. Die erhaltenen Resultate sind, verglichen mit der Geschwindigkeit derselben Ionen in wässriger Lösung, folgende:

	Wanderungsgeschwindigkeit in cm pro Sek. pro Volt	
	in NH_3 bei $-33°$	in H_2O bei $18°$
NH_4	0,00133	0,00055
K	0,00167	0,00057
Na	0,00132	0,00035
Ag	0,00103	0 00046
NO_3	0,00166	0,00053
Br	0,00168	0,00059

m—.

Elektrostatische Aufbereitung.

Gelegentlich der Diskussion eines Vortrages in der Am. Elektr. Soc. über die Fortschritte in der Elektrometallurgie des Eisens und Stahls erwähnte Dr. E. Hart einen interessanten Prozess elektrischer (nicht magnetischer) Aufbereitung von Blake, der in einer Versuchsanstalt von Schwartze in Denver ausgeführt wird. Die kleinen Erzpartikelchen werden elektrostatisch geladen.

Manche Teile nehmen die Ladung schneller auf als andere und geben sie langsamer ab. Dadurch erhält man ein neues Prinzip der Trennung, während die aufgewandte Energie sehr gering ist. Ferner ist es auf diesem Wege möglich Erzteilchen zu scheiden, die wegen ihrer Feinheit durch wässerige Aufbereitung nicht gut getrennt werden können. m—.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zur Einspannung von Elektroden in flaschenhalsähnliche Gefässöffnungen. — Dr. Karl Wilhelm Fraissinet in Coldltz i. S. — D. R. P. No. 128915.

Der Verschfuss stimmt mit den bekannten Kapselverschlüssen bei Bierflaschen u. dgl. überein und besteht aus einem beweglichen Handbügel, der in Einstülpungen des Flaschenhalses gelagert ist, und einem Pressbügel, der seinerseits lose in Oesen des Handbügels gelagert ist. Der Porzellanstopfen der gewöhnlichen Verschlüsse ist hier durch die stabförmig einzuspannende Elektrode ersetzt, welche am oberen Ende mit dem bekannten Gummiring versehen ist und beim Niederklappen des Handbügels durch den über das obere Elektrodenende geführten oder durch eine Oeffnung durch das obere Elektrodenende hindurchgeführten Pressbügel elastisch fest in den Flaschenhals hineingepresst wird. Die Stromableitung von der einzuspannenden Elektrode erfolgt durch einen Draht, der zwischen Pressbügel und Elektrodenkopf eingeklemmt wird. Damit nach Herausnehmen der einzuspannenden Elektrode der Flaschenhals gleichfalls dicht verschlossen werden kann, ist entweder auf dem Pressbügel ein gewöhnlicher Porzellanstopfen mit Gummiring geschoben, oder in den Oesen des Handbügels ist ein zweiter Pressbügel gelagert, der den Porzellanstopfen mit Gummiring trägt.

Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. — Titus von Michalowski in Krakau. — D. R. P. No. 128974.

Als Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler, bei denen die chemischen Veränderungen der wirksamen Elektrodenmasse in abwechselnder Oxydation und Reduktion der letzteren bestehen, wird an Stelle der bisher verwendeten Alkalilauge eine Lösung von Kalium- oder Natriumaluminat benutzt. Dieselbe besitzt nicht die ätzende Eigenschaft der Alkalilauge und gestattet ausserdem die Verwendung von Schwammzink als wirksame Masse für die negative Polelektrode, da Zinkoxyd in der Aluminatlösung nicht löslich ist.

Elektrischer Ofen mit beweglichen und hinter einander geschalteten Elektroden. — Charles Albert Keller in St. Quen, Frankr. — D. R. P. No. 129282.

Das aus der Abstichöffnung fliessende Gut wird dadurch im leichtflüssigen Zustande erhalten, dass man die eine Elektrode der Abstichöffnung nähert und dadurch die Erhitzung in deren Umgebung steigert. Zu diesem Zweck werden die beiden von oben in den Ofen hineinragenden und hinter einander geschalteten Elektroden derart bewegt, dass beim Heben der der Abstichöffnung zunächst liegenden Elektrode gleichzeitig ein Heranrücken derselben an die Abstichöffnung erfolgt, während zu gleicher Zeit die jener Oeffnung ferner liegende andere Elektrode zu der mit Kohle bedeckten Ofensohle niedergeht. Hierdurch bleiben der Gesamtwiderstand innerhalb des Ofens und damit die Klemmenspannung desselben bei richtiger Führung der Elektroden nahezu unverändert.

Verfahren zur Gewinnung der Erdalkalihydroxyde auf elektrolytischem Wege. — André Brochet und Georges Ranson in Paris. — D. R. P. No. 129324.

Das Verfahren besteht darin, dass man eine wässerige Lösung des betreffenden Erdalkalisulfids in einer mit Diaphragma versehenen Zelle durch den Strom zersetzt und zum Zwecke der Vermeidung einer Oxydation an der Anode und damit verbundenen Erhöhung des Widerstandes der elektrolytischen Zelle die Konzentration der Anodenflüssigkeit nicht unter 90 g Sulfid pro Liter sinken lässt.

Bei eintretender Verarmung des Elektrolyten setzt man lösliche Chloride hinzu, welcher die vorher unlösliche Eisenanode zu einer löslichen machen, zum Zwecke der Ueberführung des noch in der Lösung befindlichen Erdalkalisulfids in das Hydroxyd unter Ausscheidung eines Gemisches von Schwefel und Schwefelmetall.

Anodenbürste für Hand-Galvanisierung. — James Andrew Wilson in Putney, Engl. — D. R. P. No. 129337.

Die Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Behälter, der in einem Handgriff gedreht werden kann und dessen Oberfläche zum Teil mit Büscheln bedeckt und mit Löchern versehen ist, so dass der Elektrolyt, der dem Innern des Behälters durch ein drehbar mit demselben verbundenes Rohr zugeführt wird, austreten und die Büschel anfeuchten kann. Die Anode kann von der Wandung des Behälters gebildet werden, oder die Wandung kann aus Isolierstoff hergestellt und eine besondere, leicht auswechselbare Anode im Innern des Behälters befestigt werden. Der Strom wird der Elektrode durch einen Schleifkontakt zugeführt.

Im Betrieb wird der negative Pol der Elektrizitätsquelle mit dem zu überziehenden Gegenstand verbunden und die Bürste mit geeigneter Geschwindigkeit gedreht. Hierbei wird der Elektrolyt in solchem Masse zugeführt, dass die Büschel stets nass gehalten werden, während sie über die zu überziehende Fläche bewegt werden.

Elektrolytischer Stromunterbrecher für Wechselstrom. — Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy und Ernst Ruhmer in Berlin. — D. R. P. No. 129432.

Damit die Unterbrechungen nur in einer Phase des Wechselstroms erfolgen, wird die eine Bleielektrode des Lochunterbrechers durch eine Aluminiumelektrode ersetzt.

Vorrichtung zum Pressen von Sammlerbatterieplatten u. dgl. — Albert Franklin Madden in Newark, V. St. A. — D. R. P. No. 129397.

Die Pressmatrize dieser Vorrichtung ist aus beweglichen Lamellen zusammengesetzt, und zwar derartig, dass die Arbeitsflächen derselben der Reihe nach abwechselnd gegen einander in ihrer Höhenlage verstellt werden können und das gepresste Gut abstreifen.

Die Matrizenlamellen erstrecken sich über die ganze Arbeitsflächenlänge der Matrize; es kann aber die Pressarbeit auch mittelst zweier zusammenwirkender Lamellenmatrizen durchgeführt werden.

Verfahren zur Herstellung homogener Röhren aus Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente. — Eugene Hermite und Charles Friend Cooper in Paris. — D. R. P. No. 129563.

Kupferbarren mit rundem oder regelmässig vieleckigem Querschnitt werden in Schwefeldampf erhitzt. Hierdurch wird der äussere Teil der Kupferbarren in Schwefelkupfer verwandelt. Die unverändert gebliebenen Kerne von metallischem Kupfer werden dann aus dem Inneren der gebildeten Schwefelkupferhülle entfernt.

Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor. — Société Poulenc frères und Maurice Meslans in Paris. — D. R. P. No. 129825.

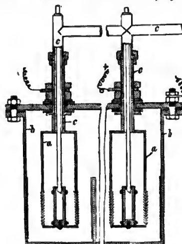


Fig. 84.

Der Apparat enthält eine den Anoden- und Kathodenraum trennende Scheidewand aus Metall (z. B. Kupfer), welche unterhalb des Spiegels des Elektrolyten durch Oeffnungen gleichsam zu einem Diaphragma ausgebildet und mit dem positiven Pole der Elektrizitätsquelle verbunden ist. Eine Ausführungsform dieses Apparates ist durch die Anordnung einer beliebigen Anzahl metallischer Anodenzellen *a*, die keinerlei Isolierungen aufweisen, in einem gemeinsamen, als Kathodenzelle dienenden Kasten *b* gekennzeichnet. Dieser Kasten besitzt Isolierungen aus einem organischen Stoffe (z. B. Gummi).

Die Zellen sind mit Röhren *c* ausgestattet, die zum Ableiten des erzeugten Fluors und Wasserstoffes, sowie beim Ausblasen des Fluors beim Ausschalten des Apparates dienen.

Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Zink. — Carlo Casoretti und Francesco Bertani in Mailand. — D. R. P. No. 129889.

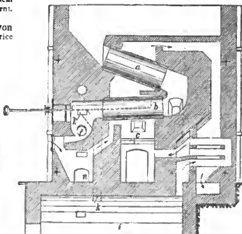


Fig. 85.

Das erforderlichenfalls geröstete, mit Reduktionsmitteln gemischte Erz wird zunächst in Muffeln bis zur Destillationstemperatur des Zinks erhitzt und erfährt alsdann eine weitere Erhitzung durch eine elektrische Heizvorrichtung, um eine rasche und ununterbrochene Destillation des Zinks zu erzielen.

In dem Ofen sind zwei Muffeln *a* und *b* in spitzem Winkel senkrecht über einander angeordnet und durch ein Kniestück verbunden; zu ihrer Beheizung dient die Feuerung *c*. Die abwärts gleitende Beschickung gelangt bei ihrem Austritt aus der unteren Muffel *b* in einem Schmelzraum in den zwischen den Elektroden *f* gebildeten Lichtbogen und wird hier geschmolzen. Die Zinkdämpfe werden durch von dem Schmelzraum sich abzweigende Kanäle *k* in den Kondensationsraum *i* abgeführt. Die Schlacken werden unterhalb des Schmelzraums durch das Abzugsloch *n* entfernt.

ALLGEMEINES.

Messung der Umdrehungsgeschwindigkeit von elektrischen Maschinen. Zur Messung der Umdrehungsgeschwindigkeit von elektrischen Maschinen (Erzeuger oder Triebmaschinen) oder zur Messung der Geschwindigkeit elektrischer Fahrzeuge können Tourenzähler, Tachometer oder elektrische Messinstrumente verwendet werden, wenn im letzteren Falle mit der Achse, deren Umdrehungszahl gemessen werden soll, eine kleine Dynamomaschine als Hilfsmaschine verbunden und an diese ein Voltmeter angeschlossen wird. Dieses Voltmeter zeigt die Klemmenspannung der Hilfsmaschine an. Nun ist zwar die Umdrehungszahl der Hilfsmaschine nicht proportional der Klemmenspannung, sondern der elektromotorischen Kraft und das nur, wenn die Erregung konstant ist, was bei einer selbsterregenden Maschine nicht der Fall ist. Wenn aber aus der Hilfsmaschine sonst kein Strom entnommen wird, so lässt sich durch eine empirische Aichung der Unterschied zwischen elektromotorischer Kraft und Klemmenspannung sowie die Abhängigkeit von der Erregung ausgleichen, indem die durch einen Tourenzähler gemessene Umdrehungszahl der Hilfsmaschine direkt auf die Skala des Voltmeters aufgetragen wird.

Die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft in Berlin wendet nun, wie die »Elektrot. Rdsch.« berichtet, ein Verfahren an, welches die Messung der Umdrehungszahl ohne derartige Hilfsmaschine ermöglicht, nur unter Verwendung der elektrischen Betriebsmaschine selbst,

gleichgültig, ob es ein Erzeuger oder eine Triebmaschine ist. Hierbei lässt sich das oben bei der Hilfsmaschine erwähnte Verfahren, nämlich eine direkte empirische Aichung des Voltmeters, nicht anwenden, denn die Klemmenspannung hängt von dem Betriebsstrom ab und kann daher bei derselben Umdrehungszahl sehr verschieden sein. Ferner hängt sie von der Erregung der Betriebsmaschine ab, sodass bei derselben Umdrehungszahl die elektromotorische Kraft ganz verschiedene Werte haben kann. Es lassen sich also diese von äusserlichen Verhältnissen abhängigen Einflüsse nicht durch empirische Aichung eines Voltmeters beseitigen; es ist aber möglich, die genannten äusseren Einflüsse in dem Voltmeter so zur Geltung zu bringen, dass sie auf seine Angaben denselben Einfluss ausüben, wie auf die Klemmenspannung der Maschine, und dies ist der Gegenstand der Neuerung. Zur Erläuterung dessen sei zunächst angenommen, es handle sich um eine Betriebsmaschine mit konstanter Erregung. Da unterscheidet sich bekanntlich die elektromotorische Kraft von der Klemmenspannung nur durch den Spannungsabfall iw, wenn i den Betriebsstrom und w den Widerstand der Betriebsmaschine bedeutet. Schliesst man nun ein Voltmeter an die Ankerklemmen an und versieht dasselbe mit einer geeigneten Kompensation, welche dem Betriebsstrom und dem inneren Widerstande proportional ist und welche den Ausschlag des Voltmeters um so viel verkleinert, als der Spannungsabfall iw ausmacht, so giebt das Voltmeter nicht die Klemmenspannung, sondern die elektromotorische Kraft an, und da diese unter der gemachten Voraussetzung der Umdrehungszahl proportional ist, so kann das Instrument statt auf elektromotorische Kraft auf Umdrehungszahl geaicht werden. Handelt es sich nun um eine Maschine, die keine konstante Erregung hat, so bedarf es noch einer zweiten Kompensation, welche den Ausschlag des Voltmeters ebenso beeinflusst, wie eine Aenderung der Erregung die elektromotorische Kraft. Die Kompensationen können in der Weise ausgeführt werden, dass man auf das betreffende Messinstrument, dessen Angaben zunächst von der Klemmenspannung abhängen, zusätzliche magnetische oder elektrostatische Felder oder Kräfte oder Ströme, oder magnetische Kräfte oder induzierte Ströme einwirken lässt. Das betreffende Messinstrument braucht auch nicht ein Voltmeter zu sein, sondern kann eine durch die Klemmenspannung in Rotation versetzte Scheibe oder Trommel oder ein Zahnrad sein, auf welches dann ebenfalls eine geeignete Kompensation einwirkt. Bei elektrischen Fahrzeugen kann die Aichung des Instrumentes auch unmittelbar nach Geschwindigkeiten oder nach dem zurückgelegten Weg erfolgen.

—n.

GESCHÄFTLICHES.

Absatz von Dampfmaschinen im Auslande. Wenn auch von einer Besserung des Inlandsgeschäftes noch wie vor wenig zu spüren ist, so ist es doch den beteiligten Kreisen in letzter Zeit vielfach gelungen, grössere Abschlüsse im Auslande zu lohnenden Preisen zu erzielen, namentlich, wenn sie in der Lage waren, durch besonders günstige Garantieen die englische, amerikanische und belgische Konkurrenz aus dem Felde zu schlagen. So sind der Firma R. Wolf, Magdeburg-Buckau, jüngst grössere Aufträge auf ihre neuen Patent-Heissdampf-Compound-Lokomobilen aus Russland, Oesterreich, Belgien und Schweden zugeflossen. Wie wir hören, hat sich diese Firma infolge der mit dieser wirklich modernen Maschinengattung fortlaufend erzielten, überaus günstigen Betriebsergebnisse entschlossen, den Bau auch auf kleinere Maschinen desselben Systems für Leistungen von 30 bis 90 Pferdestärken auszudehnen. Mit diesen nach dem Eincylindersystem gebauten Patent-Heissdampf-Hochdruck-Lokomobilen stellt genannte Firma der Industrie eine Betriebskraft zur Verfügung, die an Wirtschaftlichkeit alle bisher bekannten Dampfmotoren, ebenso auch die neuerdings vielfach genannten Generatorgas-Anlagen weit hinter sich lässt und damit die Konkurrenzfähigkeit der kleineren und mittleren Betriebe ausserordentlich erhöht. Die Firma R. Wolf hat bereits einige Typen fertiggestellt und im Dauerbetriebe erprobt, wobei sie alle an sie gestellten Erwartungen gerechtfertigt haben, sodass in aller Kürze diese interessante Neuerung auf dem Maschinenmarkte erwartet werden darf.

Es ist ein erfreuliches Zeichen für die Lebenskraft unserer einheimischen Industrie, dass unsere alten Firmen auf ihren wohlerworbenen Lorbeeren nicht ausruhen, sondern im wuchtigen Fortschritt die einmal eingenommene Führerrolle gegen alle Angriffe erfolgreich zu verteidigen wissen.

Die Maschinenfabrik E. Franke & Co. in Berlin NW., Schiffbauerdamm 37, sendet uns den Spezialkatalog ihrer Abteilung II: Bedarfsartikel der Elektrotechnik und Akkumulatoren-Industrie, welcher eine grosse Anzahl von Typen für Platten, Gläser etc., sowie eine reiche Auswahl von Apparaten und Hilfsmitteln für die Herstellung und den Gebrauch von Akkumulatoren enthält. Der Katalog wird Interessenten gern zugesandt.

Eine Statistik der Rentabilität von Aktien-Gesellschaften. Eine ebenso interessante wie wissenschaftlich wertvolle Statistik der Rentabilität, Kapitalien etc. der Aktien-Gesellschaften im Handelskammerbezirke Dresden hat mit grossem Aufwand an Zeit und Mühe die Dresdner Handelskammer veranstaltet und kürzlich veröffentlicht. Sie umfasst die drei wegen des allgemeinen Geschäftsniederganges besonders interessanten Jahre 1899, 1900 und 1901 und giebt ein Bild von den Veränderungen, die sich im Laufe dieser Zeit in den Kapitalien und Erträgnissen der einzelnen Gesellschaften, grosser Gruppen derselben und ihrer Gesamtheit vollzogen haben. Die Hauptergebnisse sind folgende:

Im Jahre 1899 bestanden im Kammerbezirke 195 Aktien-Gesellschaften mit einem regelmässig arbeitenden Kapitale von 595,7 Millionen Mark, 1900 202 Gesellschaften mit 640,8 Millionen Mark, 1901 192 Gesellschaften mit 603,9 Millionen Mark Kapital. Im Jahre 1900 ging 1 Gesellschaft ein, 8 kamen hinzu; 1901 betrug der Abgang 11, der Zuwachs 1. Das regelmässig arbeitende gesamte Kapital brachte einen durchschnittlichen Rohertrag 1899 von 10,7 %, 1900 von 9,4 % and 1901 von 7,7 %.

Den höchsten Rohertrag erbrachte das regelmässig arbeitende Kapital (also nicht nur das Nominal-Aktienkapital) in folgenden drei Gruppen (in %):

	1899	1900	1901
Glasfabriken	19,6	21,5	21,3
Fabriken photographischer Papiere und Apparate und Kunstdruckanstalten	15,2	14,7	18,5
Brauereien	16,1	14,4	13,0

Die geringste Versinsung ergaben:

	1899	1900	1901
Elektrizitätswerke	9,3	3,3	5,5
Unternehmungen der Papier- und Cellulose-Industrie	8,7	8,3	6,4

Von 1899 bis 1901 sank das nominelle Aktienkapital von 448,9 auf 415,7 Millionen Mark, also um

33,2 Millionen oder 7,4 %; die Dividende (der Reingewinn) sank in der gleichen Zeit um 15,2 Millionen Mark, nämlich von 37,9 auf 22,7 Millionen Mark; in Prozenten des eingezahlten Kapitals bedeutet dies ein Sinken von 9,6 % auf 5,2 %. Wenn man berücksichtigt, dass die meisten Aktionäre ihre Aktien zu einem wesentlich höheren als dem Nominalwert erwarben, dann ergiebt sich, dass das in den Aktien-Gesellschaften des Kammerbezirks Dresden angelegte Kapital im Jahre 1901 sich in Wirklichkeit mit etwa 4 bis $4^1/_2$ % verzinste, gegenüber dem Risiko der Anlage gewiss sehr mässig. Ausserdem ist diese Ausstellung ein Beweis dafür, auf welch schwachen Füssen die in letzter Zeit in den Tageszeitungen so häufig aufgetauchte Behauptung über die vorzügliche Rentabilität der Papierfabriken steht.

Die deutsche elektrotechnische Industrie in Südamerika. Es besteht dort eine ganze Reihe von grossen elektrischen Anlagen, die von deutschen Firmen ausgeführt sind. Ausser die von Siemens & Halske gebauten Stadtzentralen in Mexiko, Para und Bahia, sowie der von derselben Firma herrührenden Strassenbahnanlage in Rio de Janeiro hat auch die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft eine Stadtzentrale und Strassenbahnanlage in Santiago di Chile errichtet, während sie eine Zentrale in Rosario soeben ausführt. Von den beiden bedeutendsten Zentralen in Buenos Aires, welche sich im Besitze der Deutsch-Ueberseeischen Elektrizitätsgesellschaft befinden, ist die eine ein Werk der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, während die andere von der Union Elektrizitätsgesellschaft ausgeführt wurde. Letztere Firma liefert auch die elektrische Ausrüstung der grössten Strassenbahn in Buenos Aires, der Anglo-Argentina, welche bereits teilweise im Betriebe ist und nach ihrer Vollendung eine Länge von 115 km haben wird. Die zugehörige Kraftzentrale mit drei Unterstationen von zusammen ungefähr 14000 PS Maschinenleistung befindet sich gegenwärtig im Bau und wird von derselben Firma ausgeführt. Besonders interessant sind diese deutschen Erfolge deshalb, weil sie sozusagen unter den Augen der gefürchteten amerikanischen Konkurrenz erzielt wurden.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. Albert. Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1903. VI. Jahrgang. Berlin. Verlag von M. Krayn. Preis M. 4,—.

Alles, was wir über die bei der Neubearbeitung der siebenten Auflage massgebenden Gesichtspunkte zu sagen hätten, ergiebt sich am besten aus der Vorrede, die wir deshalb nachstehend in ihren Hauptpunkten wörtlich wiedergeben:

»Die Schwierigkeiten bei der Bearbeitung der neuen Auflagen des Kalenders mehren sich von Jahr zu Jahr. Der Grund für diese Thatsachen liegt darin, dass auf elektrochemischem Gebiete die Kluft zwischen Theoretikern und Praktikern von Jahr zu Jahr eine grössere wird. Die elektrochemische Theorie wandelt ihre eigenen Wege — in erster Linie in Deutschland — und hat sich den Bedürfnissen der Praxis absolut nicht anzuschmiegen vermocht. So hat sie, um nur einige Beispiele anzuführen, direkt Begriffe geschaffen, die in der Praxis nie und nimmer Eingang finden werden — es sei nur an die „Energieknoten“, an die „Kilojoules“ u. s. w. erinnert! Viele und hervorragende Vertreter der Technik verhalten sich, wie ja allgemein bekannt, sogar ablehnend gegen die Grundlage, auf welcher die moderne elektrochemische Theorie sich aufbaut: gegen die Ionentheorie. Wie wenig sich der moderne Theoretiker darüber klar wird, wessen die Praxis bedarf, dafür ist das beste Beispiel der Umstand, dass dem Herausgeber des Kalenders allen Ernstes von einem Theoretiker angesonnen wurde, er solle unter dem Kapitel „Technische Elektrolyse“ die Arbeiten von Forster über die Elektrolyse der Alkalien eingehender berücksichtigen, als es bisher schon geschehen war, Arbeiten, die, so verdienstvoll sie auch an und für sich sind, bei der heute so vollkommenen und meist abgeschlossenen Durchbildung der Betriebsmethoden einen nennenswerten Einfluss auf den Betrieb nicht haben und auch vielfach schon wegen der Art der Versuchsordnung nicht haben können. Derselbe Theoretiker glaubt an die Existenz organisch-elektrochemischer Grossbetriebe. Die Erkenntnis, dass auf elektrochemischem Gebiete Theorie und Praxis ihre verschiedenen Wege gehen, bricht sich auch bei den Männern der Wissenschaft auf elektrochemischem Gebiete immer mehr Bahn — der Praktiker war sich schon längst darüber klar! Der beste Beweis hierfür sind die Worte, mit denen Kohlrausch und Holborn ihr Werk über das Leitvermögen der Elektrolyte einleiten: „Nur die reine Wissenschaft hat sich bisher mit dem elektrolytischen Leitvermögen beschäftigt und manchen Nutzen davon gezogen. Die angewandte Chemie von der Analyse im Laboratorium bis zu den Betrieben chemischer Fabriken hat von dieser Grösse nur geringen Gebrauch gemacht.“ Ostwald sprach auf der neunten Hauptversammlung der deutschen Elektrochemischen Gesellschaft den geschmackvollen Satz aus: „Der Gaul der Elektrochemie befindet sich nicht gerade in glänzendem Futterzustande.“ Er hätte besser gesagt, der Gaul der **theoretischen** Elektrochemie, denn mit den Erfolgen der **praktischen** Elektrochemie hat man allen Grund, vollkommen zufrieden zu sein. In Amerika, England und Frankreich, in der Schweiz, in Oesterreich und in Deutschland befinden sich elektrochemische Betriebe, die sich in Bezug auf Umfang und Grösse der Produktion getrost jedem rein chemischen Betriebe an die Seite stellen können. Selbst die Theoretiker können sich dieser Einsicht nicht verschliessen — wurde doch einer der Ihren nach Amerika abgesandt, um die dortigen Betriebe zu studieren.“

»Der Herausgeber eines Kalenders für Elektrochemiker darf sich weder ganz auf Seite der Theoretiker, noch ganz auf Seite der Praktiker stellen; er muss versuchen, beiden Teilen nach Möglichkeit gerecht zu werden; sein Bestreben muss es in erster Linie sein, ein Werk zu schaffen, das sowohl im wissenschaftlichen Laboratorium, wie in der Technik mit Vorteil benutzt werden kann. Dieser Gedanke war es, der bei der Bearbeitung der neuen, nunmehr siebenten Auflage, zur Richtschnur wurde. Es wurde in dem Kalender eine grosse Anzahl von Tabellen aufgenommen, die dem Theoretiker bei seinen rein wissenschaftlichen und theoretischen Arbeiten im Laboratorium wohl zu statten kommen werden. Dabei wurden die alten Tabellen, die sich in der Praxis bewährt haben, an deren Gebrauch sich der Praktiker im Laufe langer Jahre gewöhnt hat, und die endlich infolge ihrer Einfachheit für praktische Bedürfnisse den von den Theoretikern geschaffenen bei weitem vorzuziehen sind, beibehalten. Man wird also, um nur ein Beispiel anzuführen, in dieser Auflage des Kalenders die Tabellen über das Leitvermögen der Elektrolyte in doppelter Form antreffen: einmal berechnet auf Ohm^{-1} cm^{-1}, also in der Form, wie sie in den wissenschaftlichen Laboratorien jetzt mehrfach gebraucht werden; daran schliessen sich die

altes auf Quecksilber als Einheit bezogenen Zahlen für das Leitvermögen an, die für die Praxis viel brauchbarer sind, und die, wie dem Herausgeber neben seiner eigenen Erfahrung eine Umfrage, sowie das Urteil vieler Praktiker bewiesen haben, wohl auch in aller Zukunft im praktischen Betriebe werden beibehalten werden, nicht aus Hang am Altnergebrachten, sondern weil sie in der That besser zu handhaben sind. Das Gleiche, was hier vom Leitvermögen gesagt ist, gilt noch von einer grossen Anzahl anderer Begriffe, so z. B. von den Kalorien, die der Theoretiker der Elektrochemie in anderer Grösse anwendet, als der Praktiker, von den Bildungswärmen u. s. w. u. s. w. Leider ist auch die „Wasserstoff-Sauerstofffrage" noch nicht definitiv entschieden und Theoretiker und Praktiker stehen sich gerade hier sehr scharf gegenüber.«

»Aus dem Gesagten geht hervor, dass der Kalender dieses Jahr bedeutend erweitert und vergrössert werden musste, and dass die Aufnahme zahlreicher neuer und die Revision aller alten Tabellen nötig wurde. Ich hoffe, dass der Kalender seinen Zweck erfüllen und sowohl dem Theoretiker wie dem Praktiker ein brauchbares und in allen Fächern zuverlässiges und praktisches Handbuch sein möge! Von den zahlreichen Verbesserungen und Vergrösserungen, durch welche sich die neue Auflage von der alten unterscheidet, erwähnen wir nur die neu berechneten Aequivalentgewichte und elektrochemischen Aequivalente, die Ueberführungszahlen, die Tabellen über das Leitvermögen, eine Anzahl neuer Spannungsreihen und Potentiale, die Berücksichtigung neuerer Arbeiten über Zersetzungsspannungen u. s. w. Die im Laufe des letzten Jahres besonders geförderte Erkenntnis über Elemente, insbesondere Normalelemente, wurde bei der Bearbeitung eingehend berücksichtigt, ebenso wurde das Kapitel „Elektroanalyse" erweitert und vergrössert. Das Gleiche gilt von den Tabellen über Bildungswärme, sowie von dem Kapitel „Technische Elektrolyse". Bei Bearbeitung des letzteren wurde der Grundsatz, nur solche Zahlen zu geben, die aus technischer und praktischer Erfahrung hervorgegangen sind, strikt beibehalten; es ist dies ein Kapitel, das sich ausschliesslich an den Praktiker richtet und es konnte deshalb bei Bearbeitung desselben Wünschen von Seiten reiner Theoretiker, deren krasseste wir oben mitgeteilt haben, nicht Rechnung getragen werden. Auch bei der Auswahl der zu besprechenden Verfahren war der eben gekennzeichnete Gesichtspunkt ausschliesslich und allein massgebend; es wurden nur solche aufgenommen, über die praktische Erfahrungen vorliegen.«

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21 f. B. 28977. Elektrische Glühlampe mit Leiter zweiter Klasse. A. Buchner, Tempelhof.

Kl. 21 a. Sch. 18696. Füllungsmasse für Fritter. Ferd. Schneider, Fulda.

Kl. 21 h. R. 14826. Vorrichtung zur Beheizung von Luft- und ähnlichen Bädern für Laboratoriumszwecke. Dr. Claudius Regaud, Lyon.

Kl. 21 c. S. 15730. Schmelzstöpsel. Joseph Sachs, Hartford, Conn. V. St. A.

Kl. 21 g. St. 7604. Verfahren zur Herstellung eines radioaktiven Metallüberzuges. Dr. Richard Sthamer und Richard Kasch, Hamburg, Nobelshof.

Kl. 21 a. T. 8373. Verfahren zur Nutzbarmachung von aus der Ferne durch den Aether gesandten Einwirkungen. Nikola Tesla, New York.

Kl. 21 a. T. 7611. Verfahren und Vorrichtung zur Nutzbarmachung von aus der Ferne durch den Aether oder die Erde oder beide gesandten Impulsen oder Schwingungen. Nikola Tesla, New York.

Kl. 21 b. H. 27749. Mit einer Antimon-Zink Legierung betriebene Thermosäule. Albrecht Heil, Frankfurt a. M., Rothschildallee 3.

Kl. 21 b. R. 16344. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von positiven Polelektroden aus einer Kupferschwefelverbindung. Josef Rieder, Genf.

Kl. 21 b. W. 16560. Sammlerelektrode aus neben oder über einander angeordneten gerippten Streifen von leitendem Stoff. Adolf Wilde, Glinde b. Hamburg.

Kl. 21 c. M. 20843. Quecksilbersicherung, Zus. z. Anm. M. 19857. Eduard Mias, Heidelberg, Schneidemühlstr. 7.

Kl. 21 f. F. 15629. Auswechselbare, mit Flüssigkeit gefüllte Doppelglocke für Glühlampen. J. C. Fleming, Summit, Union. V. St. A.

Kl. 30 l. C. 10922. Tragbarer Ozon-Inhalationsapparat. Emile Constan, Paris.

Kl. 48 a. L. 16862. Verfahren zur Verhütung des Reissens und Abrollens galvanoplastischer Niederschläge. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 12 h. W. 17973. Elektrolytischer Apparat für kontinuierlichen Betrieb mit silberpressenartig zusammengefügten und von einander durch Diaphragmen getrennten doppelpoligen Elektrodenplatten. Adolf Wünsche, Charlottenburg, Spandauerstr. 2.

Kl. 21 b. W. 18635. Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus Kupferoxyd. G. Adolf Wedekind, Hamburg. Neuerwall 43.

Kl. 21 f. B. 30250. Bogenlampe, deren Elektroden beide nach unten oder oben gerichtet sind. Zus. z. Pat. 135 133. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21 f. G. 15928. Verfahren zum Anlassen von Wechselstromlampen. General Electric Company, New-York.

Kl. 39 h. B. 31296. Verfahren zur Herstellung eines Isoliermittels für elektrische und andere Zwecke. Dr. Fritz Basenau, Amsterdam.

Kl. 48 d. B. 29401. Verfahren zum Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen vermittels des elektrischen Lichtbogens. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 21 h. D. 12150. Elektrode aus Zink. Dr. Carl Düsing, Aachen, Lousbergstr. 8.

Kl. 21 b. R. 16316. Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehendem Masseträger. Zus. z. Pat. 116469. Albert Ricks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21 l. S. 13980. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leitkörper. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 40 a. B. 30686. Amalgamator. William Felix Bedell, Theodore F. Adams & Duncan, Mc. Phail, Kaslo, Canada.

Kl. 21 b. D. 12341. Thermo-Element. Dr. S. Paul Droasbach, Freiberg i. S.

Kl. 48 a. G. 16576. Verfahren zur Herstellung galvanischer Metallniederschläge aller Art unter Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen. Emanuel Goldberg, Moskau.

Kl. 21 f. B. 29650. Zünder für Bogenlampen. Zus. z. Pat. 132 278. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 21c. Sch. 18601. Vorrichtung zum zeitweisen Ueberladen von Sammelbatterien. Friedrich Wilhelm Schneider, Eschersheim b. Frankfurt a. M.

Kl. 40a. L. 17192. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer und Zink, aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden. Dr. Stanislaw Laszczynski, Miedsianka b. Kielce, Russ. Polen.

Kl. 20k. F. 15546. Elektrischer Leiter. Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges., Mülheim a. Rh.

Kl. 21f. S. 14990. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. Zus. z. Pat. 133701. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 48a. H. 26608. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung dichter und glatter Metallniederschläge unter Verwendung von um eine senkrechte Achse sich drehenden Kathoden. Herbert Champion Harrison, London.

Erteilungen.

Kl. 12i. 136678. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chlorarten und Perchlorarten. Pierre Lederlin, Chedde, Frankr.

Kl. 21f. 136619. Elektrische Lampe, bei welcher Gase oder Dämpfe von Quecksilber oder ähnlichen Substanzen zum Leuchten gelangen. General Electric Company Schenectady, New-York.

Kl. 39b. 136623. Verfahren zur Darstellung eines gegen Elektrizität isolierenden und zugleich wasserdichten Produktes. F. H. Bowden, London, u. S. H. Dodd, Blackheath, Engl.

Kl. 21a. 137253. Verfahren zur Erhöhung der Wirksamkeit von Frittröhren. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- und Telegraphenwerke, Berlin.

Kl. 21b. 137142. Sammlerelektrode, bei welcher in den grösseren Durchbrechungen einer metallenen Tragplatte mit wirksamer Masse gefüllte Behälter aus Metall durch Stauchung festgepresst sind. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A.

Kl. 21c. 137145. Blitzableiter, dessen Elektroden in einem Glasrohr eingeschlossen sind. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21g. 137146. Röntgen-Röhre mit umschmelzbaren Elektroden. Dr. Th. Guilloz, Nancy.

Kl. 40a. 137160. Verfahren zur Ueberführung von Metallsulfiden in Sulfate durch Behandeln mit Ozon oder ozonisierte Luft. Antonin Germot, Asnières, Seine, u. Henri Edmont Louis Fiévet, Paris.

Kl. 40a. 137259. Verfahren zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. Luis de Torrès y Quevedo, Santander, Spanien.

Kl. 40a. 137315. Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischen Kupfer. Luis de Torrès y Quevedo, Santander, Spanien.

Kl. 21f. 137459. Elektrische Bogenlampe. L. B. Codd, Nottingham.

Kl. 21f. 137507. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen in der Luft erzeugten schädlichen Stickstoffdioxyd. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 137568. Leuchtkörper für elektrisches Licht. Zus. z. Pat. 133701. Eberhardt Sander, Berlin, Friedrichstrasse 41.

Kl. 21f. 137569. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. Eberhardt Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21f. 137576. Verfahren zur Herstellung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch leitend sind. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21h. 137436. Elektrode für elektrische Oefen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Ueberzuge. Otto Vogel, Berlin, Nürnbergerstr. 61.

Kl. 12k. 137697. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. Zus. z. Pat. 133457. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Manheim.

Kl. 21f. 137788. Verfahren zum Anlassen von Elektrolyt-Bogenlampen. Zus. z. Pat. 117214. Ewald Rasch, Potsdam, Neue Königstr. 25.

Kl. 21g. 137593. Röntgenröhre. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21f. 137809. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Bogenlampen aus einem Carbid, welches von Wasser zersetzt wird. Dr. Herman J. Keyzer, Amsterdam.

Kl. 21h. 137930. Verfahren zur Beschleunigung der Diffusion bei elektrischen Stromsammlern. Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelborn, A.-G., Zürich.

Kl. 21d. 137977. Verfahren zur Herstellung von Dynamobürsten aus metallischem Material. Louis Boudreaux, Paris.

Kl. 21e. 137989. Schmelzsicherung, deren Schmelzfaden zum sichern Löschen des Lichtbogens sich in einem Oelbade befindet. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. 138018. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe. Zus. z. Pat. 137507. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 138019. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe. Zus. z. Pat. 137507. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 138081. Bogenlampe für mehrphasige Ströme. Società Generale Italiana Edison di Elettricità, Mailand.

Kl. 21f. 138082. Rauchfilter für Bogenlampen mit rauchbildenden Elektroden. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 138135. Aus Osmium bestehende Fäden für elektrische Glühlampen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Gebrauchsmuster.

Kl. 12a. 183698. Elektrisch geheizter Apparat zur gefahrlosen Destillation explosiver oder leicht entzündlicher Flüssigkeiten. Dr. Fritz Haufland, Berlin, Friedensstr. 108.

Kl. 21e. 183680. Elektrische Schmelzsicherung, bestehend aus einer den Schmelzdraht und einen Gaserzeuger einschliessenden Hülse mit verkleideter Oeffnung als Mittel zum Anzeigen einer Unterbrechung des Schmelzdrahtes. Harry Leonard Morse, Boston.

Kl. 21f. 183492. Wasserdichter elektrischer Beleuchtungskörper für mehrere symmetrisch und parallel der Längsachse eingestellte Glühlampen, deren abnehmbare Isolierstofffassungen an einsteckbaren, seitlichen Kontaktschienen einzeln oder hintereinander schaltbar sind. Adolf Schuch, Worms.

Kl. 21g. 183415. Einschiebbares, die Drehung der Elemente verhinderndes Elementengestell für elektrische Induktions-Beleuchtungsapparate o. dgl. Paul Möllmann, Berlin, Bülowstr. 57.

Kl. 21g. 183503. Evakuierte Röhren mit daran befestigter regulierbarer Funkenstrecke. Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy, Berlin.

Kl. 30f. 173435. Mit Kohlen und gekühlten Metallelektroden ausgerüsteter Bogenlichtscheinwerfer für Heizzwecke. Robert Otto, Berlin, Luisenstr. 22a.

Kl. 32a. 183857. Kombinierter elektrischer Glas- und Wasserglas Schmelzofen mit Benutzung der Heizung des Kühlofens für fertige Glasware als Vorheizung. Dr. August Voelker, Köln a. Rh., Werderstr. 28.

Kl. 21h. 184371. Trockenelement mit einer mit Flüssigkeit gefüllten Vorratskammer. Paul Keimes, Krefeld, Rheinstr. 45.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. Heft 10. Januar 1903.

VAKUUMAPPARAT ZUR ELEKTROLYSE VON LÖSUNGEN, WELCHE WÄHREND DER ELEKTROLYSE GASFÖRMIGE ZERSETZUNGSPRODUKTE LIEFERN.

Von *W. Barnes.*

Es ist ein bekanntes Verfahren, die Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung eines Vakuums auszuführen. Die bisher zu diesem Zweck angewendeten Apparate gestatten jedoch nicht, eine ununterbrochene Elektrolyse auszuführen. Der nachstehend beschriebene Apparat stellt nun eine Vakuumeinrichtung dar, die vorzugsweise die ununterbrochene Elektrolyse von Lösungen ermöglicht, welche gasförmige Zersetzungsprodukte liefern.

Fig. 86 zeigt eine Seitenansicht,

Fig. 87 einen Aufriss der Einrichtung.

Von dem Hauptbehälter 1, welcher vorteilhaft eine Heizvorrichtung und eine mechanisch betriebene Rührvorrichtung besitzt, geht ein Speiserohr 11 aus, welches zweckmässig mit Regelungsvorrichtungen, z. B. Regelungsventilen 12, versehen ist, um die zu elektrolysierende Flüssigkeit aus dem Hauptbehälter 1 etwa durch Vermittelung der Zwischenbehälter 2 und der Rohre 14 in die selbstthätigen Speisungsregeler 3, aus welchen die zu elektrolysierende Flüssigkeit in die Elektrodenräume gelangt, zu leiten. Die Speiseleitung 11 führt den Elektrolyten zu den Einlässen 13 der Behälter 2, welche zweckmässig nicht in Verbindung mit dieser Leitung stehen. Die Zuführungsleitungen 14 sind vorteilhaft mit einem isolierenden Teil 15 ausgestattet, um eine elektrische Leitung durch diese Apparatenteile zu vermeiden; zur Beobachtung der Temperatur der nach den Zellen fliessenden Flüssigkeit ist es zweckmässig, an den Regelern ein Thermometer 16 anzuordnen. An jedem Regeler 3 ist ferner eine Leitung 17 (Fig. 87) angebracht, welche mit Zweigrohren 18 ausgestattet ist, um die Flüssigkeit nach den Zellenkammern zu führen. Es ist zweckmassig, an den Zellen mit Ventilen versehene Wasserstandsgläser 19 anzuordnen, welche die unteren und oberen Teile der Zellen verbinden, um die Standhöhe des Elektrolyten in den Zellen anzuzeigen und eine Gasprobe bezw. eine Probe des Elektrolyten daraus nehmen zu konnen. Das Ausflussende der Leitungen 14 ist mit einem geeigneten Schwimmerventil 20 innerhalb der selbstthätigen Speiseregeler ausgestattet. Hier befindet sich das Ventil ausser Berührung mit den entwickelten Gasen, welche dasselbe

zerstören würden, wenn es in einer Zellenkammer angeordnet wäre. Das Schwimmerventil 20 ist so angebracht, dass es selbstthätig schliesst, sobald der Stand der Lösung in der Regelungskammer 3 und somit auch in den Zellen eine bestimmte Höhe erreicht

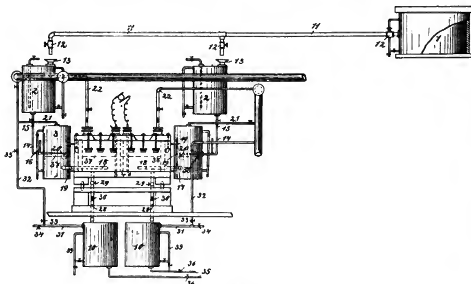


Fig. 86.

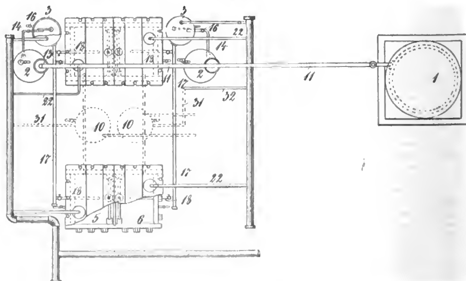


Fig. 87.

hat; dieses Ventil öffnet sich dagegen selbstthätig, wenn die Lösung unterhalb des gewünschten Standes fällt. Die von den Zuführungen 17 abzweigenden Speiserohre 18 sind in der Regel offen, können jedoch durch Ventile geschlossen werden. Die Lösung

steht daher unter normalen Verhältnissen in den Zellen ebenso hoch, wie in den Regelern 3. Damit bei vorliegendem Apparat Vakuum in einer oder in beiden Kammern jeder Zelle erzeugt und aufrecht erhalten werde, ist es notwendig, dass auf die Lösung in den Speiseregelern kein atmosphärischer Luftdruck wirkt; denn beim Vorhandensein eines solchen würde die Lösung aus den Regelern in die Zellen gedrückt werden und das in letzteren aufrecht erhaltene Vakuum stören. Diese Speiseregeler sind daher gasdicht geschlossen und mit ihren oberen Teilen durch Rohre 21 mit den entsprechenden Vakuumleitungen verbunden, so dass dasselbe Vakuum in den oberen Teilen der Regler und ebenso in den oberen Teilen der Elektrodenkammern aufrecht erhalten wird, welch letztere z. B. durch ein geeignetes poröses Diaphragma 4 gebildet werden. Auf der einen Seite derselben befindet sich die Anode, auf der anderen die Kathode. Die Deckel sind derart eingerichtet, dass sie den Durchgang der Stromleitungen gestatten, ohne die Zelle undicht zu machen und das Vakuum in den Zellkammern zu stören. Das Diaphragma oder die Scheidewand 4 reicht zweckmässig von oben bis unten durch die Zelle; derjenige Teil von 4, welcher über der normalen, durch die Linie 37-38 angedeuteten Oberfläche der Lösung sich befindet, ist nicht porös. Der untere Rand der Scheidewand ist zweckmassig ebenfalls nicht porös, so dass die Unterkante einen festen Halt hat. Die Zellen bestehen aus einem geeigneten Stoff, z. B. aus Holz, Cement oder dergl., und sind in geeigneter Weise, zweckmässig mittelst eines mehrteiligen Deckels derart hermetisch verschliessbar, dass in jeder Kammer ein teilweises Vakuum aufrecht erhalten werden kann, und ein leichtes Abheben des Deckels ermöglicht wird, um das Innere der Zellen beobachten bezw. reinigen zu können. Die Zellen werden zweckmässig in Reihenschaltung gebracht. Aus den oberen Teilen der gebildeten Kammern führen mit Regelungsventilen versehene Rohre zu der entsprechenden Vakuumleitung. Jede Vakuumpumpe ist mit einer Ableitung verbunden, welche die Produkte der Elektrolyse nach irgend einem Aufnahmebehälter führt.

Da durch die Elektrolyse und die Entfernung der Gase der Elektrolyt in den Zellen schwächer wird, so dass er von Zeit zu Zeit erneuert werden muss, so sind, damit die Elektrolyse ununterbrochen vor sich gehen kann und nicht etwa durch Entfernung des ausgebrauchten Elektrolyten unterbrochen wird, Hülfsvakuumbehälter 10 zur Entfernung des ausgebrauchten Elektrolyten aus den Kammern 5 und 6 angeordnet, welche derart wirksam sind, dass gleichzeitig frische Lösung durch die Zuleitungen 18 zugelassen werden kann. Zu diesem Zweck ist jede Kammer 5 und 6 mit einem Auslassrohr 28 ausgestattet, welches ein geeignetes Regelungsventil 29 und zweckmässig einen isolierenden Abschnitt 30 besitzt, welche zu den Hülfsvakuumbehältern 10 führen. Dieselben sind an ihren oberen Enden mit einem Rohr 31 versehen, von welchem zu der entsprechenden Vakuumhauptleitung ein Rohr 32 führt, welches zweckmässig mit einem Regelungsventil 33 versehen ist. Die Rohre 31 können durch Oeffnung der Ventile 34, die sich nahe an ihren freien Enden befinden, mit der freien Luft in Verbindung gesetzt werden. Jeder der Behälter 10 ist mit einem Auslassrohr 35 ausgestattet, um den verbrauchten Elektrolyten abzulassen, der gegebenenfalls nochmals wieder benutzt werden kann, indem man ihn mittelst einer Pumpe in einen mit dem Hauptbehälter in Verbindung stehenden Behälter befördert, von wo sein Abfluss in geeigneter Weise geregelt werden kann. Die Ablassbehalter 10 besitzen ausserdem zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes Schauglaser 39. Sobald die an den Rohren 28 angebrachten Ventile 29 offen sind, fliesst der ausgebrauchte Elektrolyt aus den Zellen in die Behälter 10, da in diesen Behältern und den Zellen bezw. den Kammern 5 und 6 dasselbe Vakuum erzeugt wird. Die Hülfsbehälter können je nach Wunsch beide oder einzeln in Thätigkeit gesetzt werden.

Das erforderliche Vakuum wird in geeigneter Weise durch Vakuumpumpen erzeugt. Wenn in den Behältern 10. ein Vakuum (d. h. teilweises Vakuum nicht zuerst erzeugt würde, würde wegen des aufwärts gerichteten Druckes der Luft oder Flüssigkeit in den Behältern 10 der Elektrolyt aus den Kammern nicht in die Behälter fliessen können.

Wie in der Zeichnung beispielsweise veranschaulicht, sind die beiden Vakuumbehälter 10 mit 2 Zellen verbunden, der eine mit den Anodenkammern und der andere mit den Kathodenkammern der Zellen. Es können jedoch noch weitere in Reihenschaltung befindliche Zellen je nach Wunsch und Erfordernis (je nach der Grösse der Anlage) angeschlossen werden.

Wenn auch dieser Apparat zur Elektrolyse der verschiedensten Elektrolyte verwendet werden kann, so ist er doch vorzugsweise zur Elektrolyse von Lösungen geeignet, die

während der Elektrolyse an jeder Elektrode Gas entwickeln. Wenn z. B. eine Chlorammoniumlösung elektrolysiert wird, so wird Chlorgas in der Anodenkammer und Ammoniakgas in der Kathodenkammer erzeugt; diese beiden Gase werden durch die Evakuierungsvorrichtungen unaufhörlich während der Elektrolyse abgezogen.

Die beschriebene Einrichtung ermöglicht es, den ausgebrauchten Elektrolyten entweder aus einer oder aus beiden Zellenkammern zu entfernen und durch frische Lösung aus dem Reservoir 1 ohne Unterbrechung des Verfahrens zu ersetzen. Ferner gestattet der Apparat, einige Zellen aus der Reihe während seiner Wirksamkeit behufs Ausbesserung, Erneuerung oder Reinigung auszuschalten, ohne die Thätigkeit der anderen Zellen zu unterbrechen oder ihre Wirksamkeit zu stören.

Wo eine grosse Anzahl von Zellen (z. B. 50 bis 100 oder mehr) in Reihen angewendet werden sollen, würde die Regelung der Zufuhr durch Handhabung der Ventile 12 durch einen Arbeiter eine grosse Unsicherheit verursachen; es ist daher die Anbringung einer sich selbstthätig regelnden Zuflussvorrichtung zu empfehlen. Doch ist es wünschenswert, auch in diesem Falle die Ventile 12 beizubehalten, damit sie benutzt werden können, falls die selbstthätigen Zuflussregeler mangelhaft arbeiten sollten.

Die luftdicht verschlossenen und evakuierten Zellen vorliegender Erfindung können gewünschtenfalls zur fraktionierten Elektrolyse verwendet werden, indem die Zellen mit einander kommunizieren.

Dieselben können ferner in jeder geeigneten Art gebaut sein. Die Elektroden können sich drehen, hohl und gelocht sein, die Elektrodenkammern können cylindrisch und in einander angeordnet sein u. s. w.

Die Höhe des Vakuums beträgt zweckmässigerweise z. B. für die Elektrolyse des Chlorammoniums 130 bis 260 mm, jedoch giebt ein solches von 390 mm noch bessere Resultate. Die praktischen Versuche im Grossbetrieb haben gezeigt, dass ein grösseres Vakuum als 390 mm keinen besonderen Vorzug verdient, jedoch mag auch hierin die Grösse des Betriebes Aenderungen zulassen.

ÜBER DIE BEURTEILUNG VERZINKTER EISENWAREN.

Von *Carl Richter*. (Schluss.)

Wir sind auch hier lediglich auf sog. Grenzproben angewiesen, bei welchen die verzinkten Waren vergleichsweise bis zu einem bestimmten Grad beansprucht und nachgesehen wird, ob sie diese Beanspruchung ertragen oder nicht. Danach werden sie für gut oder schlecht erklärt, ohne dass dabei zahlenmässige Resultate erhalten werden können. Beispielsweise werden verzinkte Drähte in der Weise geprüft, dass man einen Draht

von 5 mm Durchmesser in 5 spiraligen Windungen
» 4 » » » 6 » »
» 3 » » » 7 » »
» 2,5 » » » 8 » »

auf einen gleich starken Draht aufwindet, und zwar so, dass die genannte Anzahl von Windungen auf 15 cm Länge desselben gleichmässig verteilt wird. Dabei darf weder ein Reissen noch ein Abblättern des Zinküberzuges stattfinden.

Es lässt sich nicht leugnen, dass solche, fast ohne alle Hilfsmittel ausführbaren Proben dem Praktiker gute Dienste leisten; für das Studium der Festigkeitseigenschaften sind sie aber ungenügend. Würde es trotz der bestehenden Schwierigkeiten gelingen, rationelle Messmethoden zu finden, so würde dies zwei wesentliche Vorteile haben: einerseits könnte man auf Grund der erhaltenen Resultate die praktischen Prüfverfahren quantitativ ausbilden, andererseits die Festigkeitseigenschaften verschiedener Verzinkungsprodukte zahlenmässig vergleichen.

Ist λ die Verlängerung einer Stange von der ursprünglichen Länge l und dem Querschnitt q durch ein Gewicht P, so ist bekanntlich, solange P und λ proportional bleiben, und wenn λ und l in mm, q in mm² und P in kg gemessen wurde:

$$E = \frac{l}{\lambda} \cdot \frac{P}{q}$$

der Elastizitätsmodul in kg/mm²

$$\sigma = \frac{P}{q}$$

die Normalspannung in kg/mm²

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{P}{q} \cdot \frac{\lambda q}{l P} = \frac{\lambda}{l}$$

die Dehnung für die Kraft P bezw. die Normalspannung σ (ohne Benennung) und

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{\lambda q}{l P}$$

der Dehnungskoeffizient in mm²/kg.

Von den verschiedenen Normalspannungen und -Dehnungen würden uns namentlich interessieren:

σ' bezw. ε'

nämlich Spannung und Dehnung an der Elastizitätsgrenze und

σ'' bezw. ε''

nämlich Spannung und Dehnung an der Belastungsgrenze.

Die eine Methode bestände darin, dass man die Plattierungen auf schmelzflüssigem oder elektrolytischem Wege so auf der Eisenunterlage herstellt, dass sie sich von derselben abheben lassen. Die vorstehend genannten Grössen liessen sich sodann nach bekannten Verfahren ermitteln. Dabei sind jedoch zwei Voraussetzungen zu machen: erstens, dass der Ueberzug auf der Zwischenschicht bezw. unter Vermittlung derselben mit denselben Festigkeitseigenschaften entsteht, wie auf der unpräparierten blanken Eisenfläche, und zweitens, dass beim Ablösen des Metallhäutchens nicht gewisse Spannungen verschwinden, welche in denselbem vorhanden sein können, so lange dasselbe auf der Eisenfläche haftet.

Bei den elektrolytischen Niederschlägen ist letztere Befürchtung ausgeschlossen, bei den aus schmelzflüssigem Zustand erhaltenen Ueberzügen ist dieselbe berechtigt, wie sich bei Betrachtung der thermischen Eigenschaften ergeben wird.

Um diese Bedenken zu eliminieren, dürften folgende Vorschläge Beachtung verdienen:

Man stellt den zu prüfenden Zinküberzug auf einer Fläche A B (Fig. 88) her, welche zwei Eisenkörpern I und II angehört, die an der Trennungsfläche sehr sorgfältig auf einander geschliffen und sodann mit einer Zwinge fest zusammengepresst und unverrückbar in solcher Lage erhalten werden, dass bei b kein Höhenunterschied oder Winkel entsteht. Lässt man sodann an den beiden Körpern I und II (den Angriffskörpern für die Zerreisskraft oder kurz Zerreisskörpern) messbare Kräfte angreifen, die senkrecht auf den Querschnitt abwirken, und steigert diese allmählich so lange, bis der Zinküberzug bei b zerreisst, so hat man, sobald auch der Querschnitt desselben bekannt ist, die Zerreissfestigkeit σ'' gefunden. Zur Bestimmung der Grössen E und ε ist dieses Verfahren nicht geeignet, weil wegen $l = 0$ und $\lambda = 0$ E und ε unbestimmt werden. Für die Durchführung dieses Prinzipes sind verschiedene Apparate denkbar; einer derselben ist in Fig. 89 dargestellt.

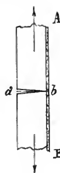


Fig. 88.

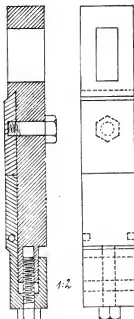


Fig. 89.

Eine Möglichkeit, die Festigkeit der Zinkplattierungen direkt auf der Unterlage zu bestimmen, würde sich ergeben, wenn letztere einem Material angehört, das bis zur Elastizitätsgrenze eine grössere Dehnung besitzt als Zink bis zur Bruchgrenze. Greift nämlich (in Fig. 90) an dem unteren Ende



Fig. 90.

eines aus Material 1 und aus Zink 2 bestehenden Stabes eine Kraft P an, so werden sich beide fest aneinander haftende Körper um dasselbe Stück λ strecken; sie haben somit für die Kraft P die gemeinschaftliche Dehnung $\varepsilon = \frac{\lambda}{l}$. Da bei dem Material 1 die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wird, gilt für dasselbe die Gleichung $\sigma_1 = \varepsilon E_1$, und es ist für einen Querschnitt q_1 die dasselbe angreifende Kraft

$$p_1 = q_1 \varepsilon E_1;$$

somit die im Zink wirkende

$$p_2 = P - p_1.$$

Findet daher bei einer gewissen Kraft P ein Zerreissen des Zinküberzuges statt, so ist dessen Zerreissfestigkeit:

$$\sigma'_2 = \frac{p_2}{q_2} = \frac{P - p_1}{q_2} = \frac{P - q_1 \varepsilon E_1}{q_2}.$$

E_1 wird, nach dem Ablösen der Zinkhaut, durch einen mit dem Material 1 allein wiederholten Versuch, bei welchen zusammengehörige Werte von λ und P ermittelt werden, oder durch Longitudinalschwingungen bestimmt.

Dehnbarkeit und Festigkeit der Zinkplattierung kommen hauptsächlich bei Deformationen der verzinkten Gegenstände in Betracht, und ist dabei zu beachten, dass das Zink die äussere Faserschicht bildet, also einer stärkeren Beanspruchung ausgesetzt ist, als das Grundmetall.

8. Die Haftbarkeit.

Darunter wird die Eigenschaft einer Plattierung verstanden, mit dem Grundmetall mehr oder weniger fest verbunden zu sein. Ihrem Wesen nach ist sie also die Festigkeit des plattierten Gegenstandes in der Berührungsfläche der beiden heterogenen Metalle. Ihre Masseinheit ist demnach, wie bei der Festigkeit das kg/mm².

Es ist klar, dass eine wirklich feste Verbindung von Eisen und Zink nur dort stattfinden kann, wo sich diese beiden Metalle ohne Zwischenschicht berühren und dass die Haftbarkeit in der Verbindungsfläche umso grösser sein wird, je mehr Berührungspunkte vorhanden sind. Dieser Grundsatz hat für beide Verzinkungsmethoden seine Berechtigung.

Ein Unterschied besteht nur hinsichtlich der Einwirkung des geschmolzenen Zinks und gewisser Zusätze und ferner der Wärme einerseits, sowie der Badflüssigkeit und der Ionen andererseits auf die fremdartige Zwischenlage. Letztere sind nicht fähig, Zwischenkörper zu entfernen, und wenn dies geschieht, so ist es zufolge der damit verbundenen Verunreinigungen des Bades mit anderweitigen Nachteilen verbunden. Bei der Heissverzinkung dagegen wird die Eisenoberfläche beim Eintauchen teilweise gereinigt. Die Wärme verdampft einzelne Substanzen, andere werden im Zinkbad oder in Salmiak aufgelöst. Man begnügt sich daher bei der Heissverzinkung in der Regel mit einer minder sorgfältigen Reinigung, kann aber überzeugt sein, dass, wenn trotz der genannten Einwirkungen Zwischenkörper zurückbleiben, diese auf die Haftbarkeit des Zinküberzuges ebenso nachteilig wirken, wie bei der Elektroplattierung.

An jenen Stellen, wo das Zink vom Eisen durch eine Zwischenlage getrennt ist, sollte man, streng genommen, zwei Haftbarkeiten unterscheiden, eine zwischen Zink und Fremdkörper und die andere zwischen Fremdkörper und Eisen; es ist jedoch praktischer, von diesen Unterschieden abzusehen und einfach von einer Haftbarkeit des Zinks auf der Unterlage zu sprechen und allenfalls nachzusehen, wie dieselbe durch das Vorhandensein von Fremdkörpern beeinflusst

wird. In der Regel wird dieselbe vermindert, so dass bei Deformationen, Stössen etc. leicht ein »Abblättern« des Zinküberzuges stattfindet.

Die Prüfung auf Haftbarkeit geschieht praktisch in der Weise, dass man die Beanspruchungen, welche die verzinkten Waren bei der Verwendung erfahren würden, an kleineren Probestücken nachahmt, oder dass man die Plattierungen mit der Kratzbürste behandelt. Dieselben bestehen für Zink aus Messingdrähten von 0,05—0,15 mm Durchmesser. Die Prüffläche wird mit einer Abkochung von Seifenwurzel in Wasser angefeuchtet und die Bürste mit sanftem Druck darüber geführt. Auch Zirkularkratzbürsten mit 400—500 Touren per Minute sind im Gebrauch. Dass bei solchen Proben dem Gutdünken des Probierers ein weiter Spielraum gewährt ist, liegt auf der Hand.

So wie durch fremdartige Zwischenschichten die Haftbarkeit beeinflusst wird, geschieht dies auch noch durch einige andere Umstände, welche noch erwähnt werden mögen. Bei der Heissverzinkung findet an jenen Stellen, wo sich Zink und Eisen berühren, eine Legierung beider Metalle statt, während bei der Abscheidung in Form von Ionen angenommen wird, dass sich das Zink einfach auflagert. Bei zweckmässiger Vorbereitung der Eisenoberfläche ist aber die Haftbarkeit der elektrolytischen Niederschläge so gross, dass sich dieselbe durch blosse Adhäsion nicht erklären lässt und man zu der Annahme berechtigt ist, dass auch in diesem Fall auf eine gewisse, wenn auch geringe Tiefe eine Einlagerung platzgreift.

Ferner scheint die Glätte oder Rauhigkeit der Eisenfläche auf die Haftbarkeit wesentlich Einfluss zu haben, was insofern begreiflich erscheint, als dadurch die Anzahl der Berührungspunkte vermindert oder erhöht wird. Immer ist für die Haftbarkeit der erste, hauchdünne Niederschlag massgebend, und es kann als ein gutes Zeichen betrachtet werden, wenn sich die Waren im Bade sofort mit einer gleichmässigen Zinkschicht überziehen. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Haftbarkeit eine ausserordentlich wichtige Eigenschaft einer Plattierung ist, und es würde von grossem Wert sein, rationelle Methoden zu ihrer Messung zu besitzen. Die Prinzipien, welche dabei in Anwendung kommen können, sind folgende:

In den Eisenkörper K (Fig. 91), auf dessen Fläche AB der zu prüfende Zinküberzug haftet, ist ein schwach konischer Dorn eingeschliffen, dessen Endfläche f, welche dem

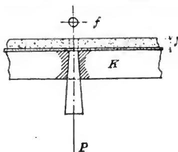


Fig. 91.

Zink zugekehrt ist, genau in die Ebene AB fällt. Der Ueberzug wird nötigenfalls auf elektrolytischem Wege auf eine solche Dicke δ verstärkt, dass zum Abscheren des über f liegenden Cylinders eine grössere Kraft nötig ist, als zum Abreissen des Dorns von dem Zinküberzug. Lässt man nun in der Verlängerung der Achse des Dornes eine allmählich wachsende Kraft p wirken, so wird bei einem gewissen Wert P derselben der Dorn von dem Zinküberguss abreissen, und es ist dann die Haftbarkeit

$$\mu = \frac{P}{f}.$$

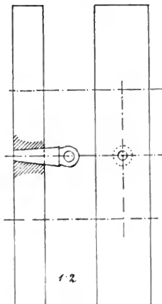


Fig. 92.

Die Fläche *AB*, inklusive der zugehörigen Dornfläche, kann man verschieden präparieren und auf diese Weise die Einflüsse verschiedener Oberflächenbeschaffenheiten auf die Haftbarkeit von elektrolytischen und schmelzflüssigen Zinküberzügen ermitteln.

Die praktische Ausführung eines solchen Apparates zeigt Fig. 92 und zwar mit einem Dorn. Es können natürlich in die Fläche auch mehrere Dorne eingesetzt werden.

Aus den Einzelresultaten wird man dann das arithmetische Mittel nehmen, oder man wird zwischen der lokalen und der Durchschnittshaftbarkeit unterscheiden in jenen Fällen, wo die Resultate erheblich von einander abweichen.

Bei geringen Haftbarkeiten kann man auch ein Abreissen des Zinkniederschlages von der Eisenunterlage bewirken, wenn man einen Zerreisskörper *Z* (Fig. 93) mit Kitt oder

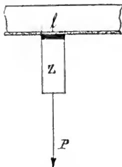


Fig. 93.

Lot auf einen Teil *f* des Zinküberzuges befestigt und letzteren sodann, soweit er nicht zur Probefläche gehört, durch chemische Lösung entfernt. Lässt man nun wieder an *Z* eine allmählich steigende Kraft angreifen, bei deren Betrag *P* sich die Probefläche *f* vom Eisen trennt, so ist die Haftbarkeit

$$\mu = P/f$$

Das Verfahren setzt voraus, dass sowohl die Haftbarkeiten Zink-Kitt und Kitt-Zerreisskörper, sowie auch die Festigkeit des Kittes, bezw. Lotes grösser sind, als die Haftbarkeit Zink-Eisen. Würde der Zerreisskörper schon bei einer Kraft $p < P$ abreissen, ohne Zink und Eisen getrennt zu haben, so wäre wenigstens der Beweis erbracht, dass diese Haftbarkeit grösser ist als p/f.

Auf eine nähere Erörterung dieser Bestimmungsmethoden wollen wir nicht eingehen; es mag nur noch erwähnt werden, dass die Haftbarkeit zwar grösser sein kann als die Festigkeit des Zinküberzuges, dass aber die Zinkfestigkeit praktisch als ihr Maximum betrachtet werden muss, weil sich grössere Haftbarkeiten zwar konstatieren, aber nicht messen lassen.

9. Die chemische Zusammensetzung.

Die auf schmelzflüssigem Wege erhaltenen Ueberzüge sind ziemlich verschieden von denen, welche durch Elektrolyse hergestellt wurden, insofern erstere in der Regel grössere Mengen fremder Metalle enthalten, die in letzteren vollständig fehlen. Diese Beimengungen waren entweder schon im Rohmaterial enthalten oder wurden absichtlich dem Zinkbad zugesetzt. Im Handelszink, welches die Schmelze bildet, können nämlich vorkommen: Blei, Eisen, Kadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Kohlenstoff, Kupfer, Schwefel, Sauerstoff, zuweilen auch Indium. Fast alle diese Körper verschlechtern die Qualität des Zinks in zweifacher Weise: sie vermindern nämlich sowohl die Festigkeit wie auch die Widerstandskraft gegen chemische Agentien. So z. B. macht ein Bleigehalt über 1,5 % das Zink mürbe und rissig. Eisen wirkt bei gleichzeitigem Bleigehalt sehr nachteilig. Bei 0,2 % Eisen wird das Zink härter; ebenso bei 0,5 % Kupfer. Zinn macht es brüchig; Schwefel verschlechtert alle Eigenschaften; Sauerstoff als Zinkoxyd macht es teigig beim Guss etc.

Nach einigen Vorschlägen werden aber einzelne dieser Metalle der Zinkschmelze absichtlich oder während des Verzinkungsprozesses unabsichtlich in grösserer Menge beigemengt. So wurden z. B. statt Zink auch folgende Legierungen empfohlen:

a) 1 Teil Zink + 1 Teil Zinn,
b) 1 Teil Zink + 7 Teile Zinn + 3 Teile Blei,

da sie besser den Atmosphärilien standhalten sollen. Jedenfalls sind sie auch viel teurer als Zink.

Zinküberzüge, die aus Schmelzen erhalten wurden, aus denen sich bereits Hartzink ausscheidet, dürften stark eisenhaltig und Zinkschmelzen über Blei stark bleihaltig sein.

Es lässt sich demgemäss annehmen, dass die auf schmelzflüssigem Wege erhaltenen Verzinkungen noch unreiner als Handelszink sind und dass deren Verunreinigungen etwa 2—3 % betragen durften.

Im vorteilhaften Gegensatz zu den auf schmelzflüssigem Wege erhaltenen Ueberzügen sind die elektrolytischen Niederschläge, je nach der Beschaffenheit des Bades und der Anoden chemisch reines Zink, wenn nicht

absichtlich Bäder für legierte Niederschläge angewendet wurden. Im ungünstigsten Fall werden Spuren von Blei, Eisen, Kadmium vorkommen, die zusammen kaum 0,1% ausmachen und daher die Eigenschaften des Niederschlages in keiner Weise beeinflussen.

In besonderen Fällen hat man versucht, mit dem Zink zugleich Aluminium oder Aluminium und Zinn oder Magnesium niederzuschlagen. Die Untersuchung auf diese Verunreinigungen und Beimengungen geschieht nach bekannten analytischen Methoden, wobei man bei der Probenahme Verunreinigungen der Probe mit dem Grundmetall zu vermeiden hat.

10. Die Widerstandskraft.

Diese Eigenschaft bezeichnet die Fähigkeit des Zinküberzuges, chemischen Agentien zu widerstehen. Sie hängt ab von der chemischen Beschaffenheit der Zinkplattierung und jener der einwirkenden Stoffe, in gewissem Grade auch von der Struktur des Ueberzuges, von der Temperatur und von der galvanischen Stellung des Zinks oder dessen Legierungen zu der Eisen- oder Stahlsorte, welche die Unterlage bildet. Hinsichtlich der chemischen Beschaffenheit sind legierte und unlegierte Zinke zu unterscheiden, wobei in letzteren die Nebenbestandteile nur in solchen Mengen vorkommen, wie es durch die Herstellung des Handelszinks oder Elektrolytzinks bedingt ist. Bei den unlegierten Zinksorten ist die Widerstandskraft umso geringer, je mehr Verunreinigungen sie enthalten. Indem diese nämlich gegenüber dem Zink elektronegativ sind, entstehen Lokalströme, welche den Angriff auf das Zink begünstigen. Je reiner also das Zink ist, desto inaktiver ist es, und dieser Umstand sichert der galvanischen Methode ein ziemliches Uebergewicht über die Heissverzinkung.

Denn wenn es auch unvermeidlich ist, dass die Widerstandskraft dort beansprucht wird, wo dies zum Schutz des Eisens geschieht, ist es doch unerwünscht, wenn das Zink durch interne Wirkungen verbraucht wird, bevor es den beabsichtigten Zweck erfüllt hat. Diese Erkenntnis mag wohl der Grund gewesen sein, weshalb bei der Heissverzinkung statt Zink feine Legierungen mit Zinn oder Blei und Zinn in Vorschlag gebracht wurden. Wir werden aber sehen, dass dadurch die Widerstandskraft zwar gehoben, dafür aber die Schutzkraft, welche mit jener in gegensätzlicher Verbindung steht, vermindert wird.

Im vorteilhaften Gegensatz hierzu stehen die legierten Zinke des elektrolytischen Verfahrens, insofern hier gerade elektropositive Metalle einlegiert werden, bei welchen Lokalaktionen sogar das Zink schützen und auch die Rostschutzkraft erhöht wird.

Was die Abhängigkeit der Widerstandskraft von den verschiedenen chemischen Agentien anbelangt, so wurde bereits erwähnt, dass die elektrolytischen legierten und unlegierten Zinke den Vorzug verdienen. Spezieller lässt sich, wegen der Mannigfaltigkeit der in Betracht kommenden Stoffe, auf diese Frage nicht eingehen; nur darauf möge hingewiesen werden, dass die einschlägigen Prüfungen genau unter den Gesichtspunkten angestellt werden müssen, welche bei der Verwendung der verzinkten Gegenstände in Betracht kommen. Man wird also verzinkte Dachbleche vor allem auf die Einwirkung der Atmosphärilien, verzinkte Holzschrauben auf den Angriff durch Tannin, organische Säuren, verzinkte Rohre auf die Widerstandskraft gegenüber jenen Flüssigkeiten prüfen, welche durch dieselben fortgeleitet werden sollen etc.

Durch solche Versuche wird man zugleich neues Material für die Beantwortung der Frage gewinnen, unter welchen Umständen sich die Anwendung galvanisierter Eisenwaren empfiehlt und wo deren Verwendung ausgeschlossen oder mindestens unzweckmässig ist.

Auch die Struktur und Oberflächenbeschaffenheit des Zinküberzuges ist auf dessen Widerstandskraft von Einfluss. Es ist bekannt, dass aus grosser Hitze erstarrtes Zink grobkrystallinischer ist und von Säuren leichter angegriffen wird als jenes, welches vor dem raschen Erstarren vorerst auf eine seinem Schmelzpunkt näher liegende Temperatur gebracht wurde. Es ist ferner bekannt, dass Zink im fein zerteilten Zustand das Wasser zersetzt.

Haben also elektrolytische Zinkniederschläge eine rauhe Oberfläche, die aus einer Unzahl mikroskopischer, mit ihren Ecken und Kanten vorstehender Krystalle besteht, so wird sie sich, wenn auch ursprünglich vollkommen regulinisch, viel früher und auf eine grössere Tiefe oxydieren, als ein blanker, glatter Ueberzug. Wir sehen dies auch bei anderen Metallen: Eine blank polierte Eisenfläche hält sich viel länger rostfrei als eine rauhe Fläche desselben Metalls unter ganz gleichen Umständen.

Da Zink, bezw. dessen Legierungen mit dem Eisen ein galvanisches Element bilden, so werden alle Umstände, welche auf eine Erhöhung seiner elektromotorischen Kraft und eine Verminderung des Leitungswider-

standes der metallischen und elektrolytischen Leiter einwirken, die Widerstandskraft vermindern.

Schliesslich mag noch daran erinnert werden, dass höhere Temperaturen die chemische Aktion begünstigen, also die Widerstandskraft schwächen.

11. Die Schutzkraft.

Dies ist eine, unter Vermittlung der Angriffsstoffe erfolgende elektrochemische Einwirkung des Zinks auf das Eisen, welche sich in der Weise äussert, dass bis auf eine gewisse Entfernung von der Zinkgrenze eine reduzierende Wirkung auf das Eisen ausgeübt wird, welche die Rostbildung verhindert.

In demselben Masse, wie die Erhöhung der elektromotorischen Kraft des in Betracht kommenden galvanischen Elementes und die Verminderung des Leistungswiderstandes die Widerstandskraft an der Zinkgrenze vermindert, erhöhen sie die Schutzkraft. Widerstandskraft und Schutzkraft verhalten sich dort wie Aufwand und Gewinn. Statt des Eisens wird Zink angegriffen, und die Schutzkraft dauert nur solange, wie metallisches Zink vorhanden ist. Wenn die Zinkdecke nur dünn und auch diese schon grösstenteils oxydiert ist, wie es bei manchen elektrolytischen Niederschlägen vorkommt, kann die Schutzkraft nur gering sein. Es empfiehlt sich daher, unter gewisse Verzinkungsstärken nicht herabzugehen. Man will beobachtet haben, dass sich die galvanische Wirkung in manchen Fällen auch unter der Decke von Zinkoxyd oder basischem Zinkkarbonat fortgesetzt hat.

Die Schutzkraft des Ueberzuges ist umso grösser, je grösser der Unterschied des Lösungsdruckes des plattierten Metalls gegenüber jenem des Eisens ist. Elektronegative Zusätze vermindern die Schutzkraft, elektropositive erhöhen sie. Sie ist die elektromotorische Kraft des Elementes — Plattierung — Feuchtigkeit — Eisen, wobei unter Feuchtigkeit im allgemeinen die angreifende, stets elektrolytisch leitende Substanz verstanden sein mag. Die Schutzkraft ist positiv oder negativ, je nachdem das plattierte Metall oder das Eisen die Lösungselektrode bildet und kann in Volt gemessen werden.

Die Breite der blanken Zone von der Zinkgrenze bis zur Rostgrenze ist die »Schutzweite«. Man kann sie ziemlich scharf begrenzt erhalten, wenn man auch die Zinkgrenze gradlinig, nach der Kante eines Lineals, herstellt. Will man sodann das Rosten durch Einwirkung von Flüssigkeiten (mit Essig angesäuertem Wasser etc.) beschleunigen, so ist es am besten, dieselben durch einmaliges Ueberfahren mit einem Pinsel in dünner Schicht aufzutragen, weil sich andernfalls leicht Rostteilchen mechanisch auf die blanke Zone hinüberziehen, welche die Beobachtung täuschen.

Karmarsch sagt: »Nach Versuchen scheint es, als ob bei Gegenständen, welche der Witterung in der Luft ausgesetzt sind, die schützende Kraft sich ungefähr auf einen einen Abstand von 4 bis 6 mm erstreckt und folglich die von Zink entblössten Stellen höchstens 12 mm breit sein dürfen, um rostfrei zu bleiben.« Ich fand bei obiger Behandlung bei einer Verzinkungsstärke von 0,07 mm die Schutzzone 2,5 mm und bei einer Stärke von 0,02 mm jene Zone 0,8 mm breit.

12. Die thermischen Eigenschaften.

Hier kommen hauptsächlich das Schwindmass und die Wärmeausdehnung in Betracht, Speziell bei der Heissverzinkung die Differenz der Schwindung des Zinks und der Kontraktion des Eisens zwischen dem Erstarrungspunkt des Zinks (412° C.) und der gewöhnlichen Temperatur (etwa 20° C.) und im allgemeinen die Differenz der Wärmeausdehnungen beider Metalle.

Das Schwindmass des Zinks ist 1/62, die Kontraktion des Eisens (wenn wir Schmiedeeisen als Beispiel wählen) innerhalb des genannten Temperaturintervalls etwa der zehnte Teil. Wenn also Zink am Eisen erstarrt und sodann mit dem Eisen abkühlt, erleidet es eine Dehnung von $(1 - 0{,}1)\frac{1}{62} = 0{,}0145$, ein sehr erheblicher Betrag, der zu weiteren Untersuchungen auffordert, umsomehr, da das Zink bei einer Temperatur von 200° C., welche jedenfalls durchlaufen werden muss, sehr grosse Sprödigkeit zeigt, und jene Dehnung darauf schliessen lässt, dass im Zinküberzug starke Spannungen entstehen werden, welche die Festigkeit desselben sehr vermindern würden.

Bei elektrolytischen Niederschlägen sind wohl solche Bedenken ausgeschlossen, da deren Bildung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Es kommt aber auch hier und bei heissverzinkten Gegenständen überdies die erhebliche Differenz der linearen Wärmeausdehnungen in Betracht. Der Ausdehnungskoëffizient des Zinks ist nämlich 2- bis $2^1/_2$ mal grösser als jener des Eisens. Es werden daher auch in elektrolytischen Niederschlägen, wenn dieselben Temperaturen ausgesetzt werden, die über oder unter Erzeugungs-

temperatur liegen, Druck- und Zugspannungen entstehen, welche allerdings viel kleiner sein werden wie jene, welche sich für heissverzinkte Gegenstände mit Berücksichtigung des Schwindmasses ergeben.

13. Die veränderten Eigenschaften des Grundmetalls.

Solche Veränderungen kommen wohl nur bei der Heissverzinkung in Betracht und zwar einerseits durch die oberflächliche Bildung von Hartzink, andererseits durch die Einflüsse der Erwärmung und Abkühlung. Wenn auch durch Bemessung der Eintauchdauer der Angriff des geschmolzenen Zinks auf das Eisen bis zu einem gewissen Grade herabgemindert werden kann, wird sich derselbe bei sehr dünnen Gegenständen immerhin durch eine Verminderung der Festigkeit geltend machen. Welche Einflüsse Erwärmung und Abkühlung auf die elastischen Eigenschaften haben können, ist hinlänglich bekannt.

Hiermit glaube ich die wesentlichen Momente, welche für die Beurteilung verzinkter Eisenwaren massgebend sind, besprochen und zugleich eine Basis für die rationelle Prüfung plattierter Waren im allgemeinen geschaffen zu haben. Die nächste Aufgabe würde sein, auf dieser Grundlage die exakten und praktischen Prüfverfahren zu vervollkommnen und die erhaltenen Resultate für die Entwicklung der Methoden zu verwerten.

ELEKTROLYTISCHE LÄUTERUNG ZUSAMMENGESETZTER METALLE.

Von *T. Ulke*. (Schluss.)

Durch Besichtigung der bedeutendsten elektrolytischen Werke in Amerika und andern Ländern und durch eingehendes Studium der oben beschriebenen Verfahren zur Läuterung zusammengesetzter Metalle kam ich zur Ueberzeugung, dass dieselben alle an einem grundsätzlichen Mangel leiden, dass sie nämlich nicht genugeng kontinuierlich oder nicht genügend praktisch von industriellen Gesichtspunkten aus sind, um mit dem gut eingeführten Oxford'schen Trennungsverfahren für alle Zwecke erfolgreich konkurrieren zu können. Letzteres Verfahren ist seiner Natur nach im wesentlichen mechanisch und beruht auf einem Flussprozess, das verhältnismässig billig arbeitet; dasselbe wird augenblicklich in Amerika ausschliesslich angewandt, wenn es sich um Gewinnung grösserer Mengen Nickel handelt, das zur Fabrikation guten Nickelstahls und zum Giessen guter Anoden zum Vernickeln rein genug ist.

Das Ergebnis vieler Versuche und Untersuchungen war schliesslich das, dass ich die Lösung des Problems fand. Für das von mir erdachte praktische und kontinuierliche elektrolytische Verfahren und für die Verbesserungen, die ich in die Kunst der Läuterung zusammengesetzter Metalle einführte, erhielt ich das vom 4. März 1902 datierte U. S. Patent No. 604 699 und ein am 18. März erteiltes canadisches Patent No. 75 192.

Meine Erfindung ist vor allem darauf berechnet, Kupfer und Nickel von kommerzieller Reinheit aus nickelhaltigen Kupfersubstanzen zu gewinnen, wenn es sich auch ganz im allgemeinen auf die elektrolytische Läuterung von fast allen Legierungen oder bessemerisierten Rohsteinen zweier oder mehrerer Metalle anwenden lässt.

Bei der Läuterung von nickelhaltigen Kupfererzen besteht das Verfahren darin, dass auf elektrolytischem Wege das Kupfer aus der sauren Lösung einer solchen Substanz abgeschieden wird; zu bestimmten Zeitpunkten wird immer eine sehr kleine Menge des Elektrolyten abgenommen, so wie dieser kupferarmer und nickelreicher wird; die in dem abgehobenen Elektrolyten enthaltenen Kupfer- und Nickelsalze werden getrennt, das Nickel wird aus einem nicht sauren Bade des Nickelsalzes vermittelst einer unlöslichen Anode abgeschieden: in regelmässiger Folge werden Teile des arm gewordenen Nickelbades fort genommen und konzentriert, und ebenso regelmässig werden dem Kupfer- und Nickelbade bezw. die aus den abgenommenen Lösungen erhaltenen Kupfer- und Nickelsalze wieder zugeführt.

Bei den elektrolytischen Methoden zur Läuterung zusammengesetzter Metalle und besonders von nickelhaltigem Kupfererz, die bisher versucht oder vorgeschlagen worden sind,

war es die unveränderliche Praxis und das stete Bemühen, die zusammengesetzten Metalle aufzulösen und die so erhaltenen komplexen Lösungen als Elektrolyt zu benutzen, wobei mit nur einer Ausnahme eine unlösliche Anode zur Abscheidung des einen Metalls — z. B. Kupfer — angewandt wurde, so dass der Elektrolyt schliesslich so arm an Kupfer wurde, dass eine beträchtliche Erhöhung der elektrischen Spannung zur weiteren Abscheidung des Kupfers erforderlich wurde, eine Erhöhung, die bis auf ein ganz unzulässiges Mass ging, wenn man alles oder fast alles Kupfer gewinnen wollte.

Auf diese Weise, und ähnlich auch in dem erwähnten Ausnahmefall, wechselten die Bedingungen der Abscheidung des Kupfers theoretisch von einem Augenblick zum anderen, und praktisch so häufig, dass stete Aufmerksamkeit und erneute Einstellung der elektrischen Verhältnisse erforderlich war, wenn man den wechselnden chemischen Verhältnissen Rechnung tragen wollte. Der nächste Schritt bei einem derartigen alten Verfahren war dann, dass man das Nickel unter wechselnden und deswegen industriell undurchführbaren chemischen und elektrischen Verhältnissen abschied, wobei wiederum eine unlösliche Anode zur Verwendung kam und womit dieselben Unannehmlichkeiten verbunden sind wie bei Verwendung derartiger Anoden zur Kupferabscheidung. Wie wir sahen, hat man in einigen Fällen den Gebrauch einer löslichen Anode, wie z. B. Zink, beim Abscheiden von Nickel vorgeschlagen; hieraus ergab sich jedoch mit Notwendigkeit, dass das abgeschiedene Nickel mit Zink und anderen Metallen der löslichen Anode verunreinigt wurde.

Durch mein verbessertes Verfahren helfe ich diesem Uebelstande ab und gestalte ich die Abscheidung von Kupfer sowohl als von Nickel so gut wie gleichmässig und kontinuierlich, trotzdem ich für die Abscheidung des Nickels gleichfalls eine unlösliche Anode benutze. Die gleichmässige Kontinuierlichkeit meines Läuterungs-Verfahrens ist nicht nur bei Nickelkupfersubstanzen, sondern auch bei anderen zusammengesetzten Metallen gesichert, wenn dieselben aus zwei Metallen bestehen, von denen das eine einen kompakten Niederschlag aus saurer Lösung bildet, bei verhältnismässig niedriger Spannung und Stromdichte, und das andere einen ähnlichen Niederschlag aus nichtsaurer Lösung bei verhältnismässig höherer Spannung und Stromdichte. Die wichtigsten Metalle der erstgenannten Klasse sind Kupfer und Cadmium; die wichtigsten Metalle der zweiten Klasse sind Nickel, Kobalt und Zink. Die zusammengesetzten Metalle, welche daher mit besonderem Vorteil nach meinem Läuterungsverfahren behandelt werden können, sind Kupfer-Nickel, Kupfer-Kobalt, Kupfer-Zink und Cadmium-Zink; aber das wichtigste dieser zusammengesetzten Metalle ist nickelhaltiges Kuplererz, und im Folgenden will ich im Besonderen diese Substanz behandeln, wobei jedoch zu verstehen ist, dass in den wichtigsten Stadien des Läuterungsprozesses Cadmium mit Kupfer und Kobalt oder Zink mit Nickel gleichwertig ware.

Wenn auch jedes nickelhaltige Material nach meinem Prozess behandelt werden kann, so ist es doch von Vorteil, ein Material zu verwenden, das nicht mehr als 20°/₀ Nickel und nicht weniger als 80°/₀ Kupfer enthält. Derartiges Nickelkupfer giesse ich zu Platten, hänge dieselben als Anoden in einen geeignet erwärmten Elektrolyten — eine Lösung von Kupfersulfat und Nickel oder Nickelkupfer, die freie Schwefelsäure enthält — und benutze Kupferblech als Kathoden. Wenn man durch den Elektrolyten einen elektrischen Strom von den Anoden nach den Kathoden schickt, so lösen sich erstere allmählich auf und es schlägt sich Kupfer von kommerzieller Reinheit auf den Kathoden nieder. Der Elektrolyt wird wie gewöhnlich nach einer der bekannten Methoden in Zirkulation erhalten.

Da die Anoden nicht aus reinem Kupfer bestehen, würde der Elektrolyt, wenn er nicht erneuert würde, bald an Kupfer merklich ärmer und an Nickel reicher werden. Um daher die unzulässige Anreicherung an Nickel und Konzentrationsverluste an Kupfer zu verhindern und um die Ausbeute an diesen Metallen indnstriell ausnutzen zu können, nehme ich regelmassig eine gewisse Lösungsmenge fort, die dann in der im weiteren beschriebenen Weise behandelt wird. Die irgendwann wegzunehmende Lösungsmenge muss derartig sein, dass die darin enthaltene Nickelmenge der seit dem letzten Fortnehmen von der Anode aufgelösten Nickelmenge gleich ist. Wenn man sich von dieser Regel leiten lässt, kann man schnell das periodisch wegzunehmende Volumen von Lösung bestimmen. Wenn z. B. die Anode 10°/₀ und der Elektrolyt 4—5°/₀ Nickel enthält und die Anode sich in zehn Tagen vollständig auflöst, wenn ferner das gesamte zirkulierende Lösungsvolumen sechsmal so gross ist wie das Volumen des Elektrolyten in den Niederschlagtrögen, so findet man, dass täglich ungefähr 2,5—3°/₀ vom gesamten Volumen der Lösung fortge-

nommen werden müssen. Die so fortgenommene Lösungsmenge wird durch eine Menge sauerer Lösung von Kupfersulfat ersetzt, die so gross ist, dass die ursprünglichen Verhaltnisse im Elektrolyten wieder hergestellt sind. Ein Teil des zur Ersetzung des Elektrolyten erforderlichen Kupfersulfats wird als Bodensatz oder Nebenprodukt bei der Gewinnung des Nickels erhalten, wie man weiterhin ersehen wird. Dieses Fortnehmen und Ersetzen würde unter gewöhnlichen Bedingungen zu periodisch wiederkehrenden Zeitpunkten zu erfolgen haben; diese Perioden konnen jedoch in gewissen Fallen so häufig sein, dass das Fortnehmen einer verhältnismassig an Kupfer armeren Menge des Elektrolyten und der Ersatz desselben durch einen gleichen Betrag Normallösung so gut wie kontinuierlich vor sich geht.

Das nachste Stadium bei meinem Verfahren besteht in der Trennung der beiden metallischen Bestandteile von dem fortgenommenen sauren Elektrolyten, welcher, wie erwahnt, arm an Kupfer, aber reich an Nickel geworden ist. Dies kann nach irgend einer geeigneten Methode geschehen, z. B. Ausfallen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff in einem Kreisprozess oder Zufugen von Ammoniak oder Ammoniumsulfat (das im letzten Stadium meines Verfahrens erhalten wird) zur erwärmten Lösung, wobei man jedoch letztere immer noch sauer erhalt, und darauffolgende Abkuhlung der Lösung. Auf diese Weise wird das Nickelsalz aus der Losung ausgefallt und krystallisiert. Das so erhaltene Salz enthält eine kleine Menge Kupfer, und um alles Kupfer zu entfernen, wird es wiederum aufgelöst und das Fällungs- und Krystallisationsverfahren wiederholt, bis das Nickelsalz so ziemlich frei von Kupfer erhalten wird. Das in der Mutterlauge enthaltene Kupfer wird zur teilweisen Ersetzung des aus dem ursprünglichen Elektrolyten niedergeschlagenen Kupfers benutzt. Das erhaltene Nickelsalz kann als Handelsartikel fur irgend welchen Zweck verkauft werden, doch ziehe ich es vor, den Prozess fortzusetzen, um das Nickel zu gewinnen.

Wenn das Nickelsalz in der eben beschriebenen Weise erhalten worden ist, lost man es in Wasser auf und fugt soviel Ammoniak zu, dass die Losung ammoniakalisch wird. Wenn das Nickelsalz aber wie bei dem erstgenannten Trennungsprozess erhalten worden ist, sich also schon in Losung befindet, macht man diese Lösung gleichfalls ammoniakalisch Die ammoniakalische Nickelsalzlosung bildet den Elektrolyten fur die elektrolytische Abscheidung des Nickels. Dieselbe ist vorzugsweise heiss zu benutzen.

Beim Niederschlagen des Nickels benutze ich mit Vorliebe Anodenplatten aus Blei oder passivem Eisen und Kathodenplatten aus irgend welchem brauchbaren Material, das jedoch am besten eine Oberflache aus Nickel hat.

Die Verwendung von Blei als Anodenmaterial dürfte auf den ersten Blick unzulassig erscheinen, wegen der Bildung von Bleisulfat und Bleisuperoxyd an der Oberflache der Anode, die wahrend der Elektrolyse eintrat; erstere Verbindung ist in Ammoniumsulfat löslich. Es sieht daher aus, als ob die Anode allmählich durch Sulfierung und Auflosung aufgebraucht und das niedergeschlagene Nickel infolge von gleichzeitig niedergeschlagenem Blei so unrein wurde, dass es wenig Wert behielte. Ich habe jedoch gefunden, dass dies nicht der Fall ist. Ich habe festgestellt, dass die Bleianode so gut wie intakt bleibt und dass nur eine ganz kleine Bleimenge in Lösung geht und sich zugleich mit dem Nickel niederschlagt; auch diese kleine Menge kann durch Schmelzen entfernt werden. Das auf diese Weise erhaltene Nickel ist meines Erachtens reiner als irgend eine augenblicklich im Handel befindliche Nickelmarke.

Da der Nickelelektrolyt schliesslich arm an Nickel werden wurde, wenn man nicht das Metall in der Lösung ersetzte und auch, um die Sattigung der Lösung mit Ammoniumsulfat zu verhindern, nahm ich in regelmassigen Zwischenräumen eine Menge von Elektrolyt aus dem Nickelniederschlags-System und gewann das darin enthaltene Nickel und das Ammoniumsulfat oder Ammonia, wobei letzteres dazu verwandt wurde, den gewöhnlichen Nickelelektrolyten ammoniakalisch zu machen. Nickelsulfat, das aus der fortgenommenen Lösung sowohl aus dem Kupferniederschlags-System als aus dem, wo Nickel niedergeschlagen wurde, erhalten wurde, wird in regelmassigen Zwischenraumen zu dem gewohnlichen Nickelelektrolyten zugefugt, zum Ersatz des aus letzterem niedergeschlagenen Nickels und zur Erhaltung der Lösung bei normaler Starke.

Zum Schlusse will ich zusammenfassend feststellen, dass die Versuche, die ich bisher habe anstellen konnen, darthun, dass mein Verfahren bei industrieller Anwendung in grossem Massstabe ein Nickel von grosserer Reinheit und geringeren Herstellungskosten liefert, als dies bisher bei irgend einem in industriellem Massstabe verwandten Prozesse moglich war.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1902.

Von *Dr. M. Krüger.*

Das rastlose Arbeiten so vieler Forscher auf elektrochemischem Gebiete bringt endlich die schönsten Früchte, vornehmlich in der Technik und Industrie, welche mehr und mehr bestrebt sind, elektrochemische Verfahren auszubeuten und zu versuchen. Besonders in dem Lande der schnellen Entschlüsse entwickelt sich eine ganz ausserordentliche Thätigkeit, und gerade die Amerikaner haben manche Erfolge zu verzeichnen, welche die besten Aussichten auf eine gute Weiterentwicklung der technischen Elektrochemie eröffnen. Ein Bericht von K. Norden über die Elektrochemie auf der panamerikanischen Ausstellung in Buffalo[1]) bespricht die von der amerikanischen elektrochemischen Industrie geschaffenen Unternehmungen und die Produkte derselben, die vornehmlich aus den Wasserkräften des Niagarafalles entstammen. Eine Aufzählung der Gesellschaften, welche den elektrischen Strom zur Erzeugung von Materialien für Technik, Gewerbe und Haushalt ausnützen, lässt den Umfang des bereits Erreichten erkennen. Es sind zu nennen: die Union Carbid Company, die International Acheson Graphite Co. und Carborundum Company, die Ampère Electrochemical Comp., Pittsburgh Reduction Comp., Castner Electrolytic Alcali Comp., Niagara Electro-Chem. Comp. und die Electrical Lead Reduction Company. Dass aber auch in Deutschland ein frischer Zug auf elektrochemisch-technischem Gebiete weht, geht aus einer Zusammenstellung hervor, die H. Danneel über die elektrochemische Metall-Industrie Deutschlands veröffentlicht[2]). Es sind darin die Verfahren mitgeteilt, welche die verschiedenen Fabriken ausüben, besonders eingehend ist die Kupferelektrometallurgie besprochen. In einem vorläufigen Bericht[3]) und einer ausführlichen Publikation[4]) vom gleichen Verfasser werden die auf Elektrochemie und verwandte Gebiete bezüglichen Ausstellungsobjekte der Düsseldorfer Ausstellung besprochen.

Erwähnt sei noch, dass in diesem Jahre der Altmeister elektrochemischer Forschung, Prof. Hittorf, sein goldenes Professoren-Jubiläum an der Akademie, jetzigen Universität Münster feierte. Dass derselbe noch heute rüstig teilnimmt an elektrochemischen Dingen, beweisen verschiedene Arbeiten, welche derselbe neuerdings veröffentlicht hat.

[1–4]) Zts. f. E. VII, 1067; VIII, 137, 631, 733 ff.

Theoretische Untersuchungen und Abhandlungen.

Für die Theorien der Leitfähigkeit wird eine immer breiter werdende Basis durch Untersuchungen an neuen dissoziierenden Lösungsmitteln geschaffen. Wie P. Walden und M. Centnerszwer[5]) gefunden haben, ist ein hervorragend wirksames Lösungsmittel das flüssige Schwefeldioxyd. Die eigene Leitfähigkeit desselben bei $0^0 = 0{,}96 \cdot 10^{-7}$ rec. Ohm, das Schwefeldioxyd fällt also bezüglich seiner Leitfähigkeit zwischen Wasser und Ammoniak. Ob seine Ionen S und O^2 oder SO und O sind, liess sich nicht entscheiden. Das Schwefeldioxyd löst vor allem Haloidsalze, Salze organischer Basen und viele organische Nichtelektrolyte. Die Leitfähigkeit einiger Elektrolyte ist teilweise besser als in wässriger Lösung, es gelten aber die Verdünnungsgesetze, sowie das Kohlrausch'sche Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung nicht, wahrscheinlich wegen der Bildung sehr komplizierter Molekularkomplexe in der Lösung. Der Temperaturkoeffizient ist für die einzelnen Salze sehr verschieden. Trotz der durch die Leitfähigkeit erwiesenen Dissoziation ist die Molekülzahl in den meisten Lösungen kleiner als 1, es tritt also gleichzeitig mit der Dissoziation in Ionen verstärkt Assoziation der Moleküle ein. Die grössere Leitfähigkeit mancher Salze kann daher nur durch grössere Ionenbeweglichkeit erklärt werden. Mit flüssigem Schwefeldioxyd hat auch P. Eversheim[6]) Versuche angestellt, von deren Resultaten als besonders interessant zu erwähnen ist, dass in Lösungen, welche Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Jodrubidium enthalten, die Leitfähigkeit mit höherer Temperatur abnimmt. A. Hagenbach[7]) hat nachgewiesen, dass auch über dem kritischen Punkt des SO_2 noch Leitfähigkeit von Rubidiumjodid besteht. — H. Schlundt[8]) hat von einer grösseren Anzahl anorganischer und organischer Lösungsmittel die Dielektrizitätskonstante gemessen. Von der Nernst-Thomson'schen Regel bildet nach dem Verfasser die Cyanwasserstoffsäure eine Ausnahme, da sie trotz ihrer hohen Dielektrizitätskonstante nur

[5]) Bull. de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Petersb. [V.] XV. 17.
[6]) Ann. der Phys. [4] 8. 539.
[7]) Ann. der Phys. [4] 8. 568.
[8]) Journ. of Phys. Chem. 5. 503.

geringes Dissoziationsvermögen besitzt. Trotz gleicher Dielektrizitätskonstante sind weiterhin die Amine bessere Dissoziationsmittel als Aether und Chloroform. Auch M. Centnerszwer[9]) hat die Cyanwasserstoffsäure untersucht und die hohe Dielektrizitätskonstante (95) bestätigt gefunden. Nach diesem Forscher ist aber die Blausäure ein stark ionisierendes Lösungsmittel, denn Jodkalium und Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$ geben damit Lösungen von ausserordentlicher Leitfähigkeit[10]). Ein weiteres Lösungsmittel von dissoziierender Kraft haben Frankland und Farmer[11]) im Stickstoffperoxd gefunden. — Von neuen Lösungs- und Jonisierungsmitteln hat P. Walden[12]) einige weitere untersucht. Arsenbromid $AsBr_3$ hat nur eine geringe Dissoziationskraft, ebenso Chlorschwefelsäure. Reine konzentrierte Schwefelsaure aus gewöhnlicher Säure und Schwefelsaureanhydrid hergestellt, ist ein ausgezeichnetes Ionisationsmittel; Chloride, Bromide, Acetate, Sulfate, Phosphate ergeben damit ganz hervorragend gut leitende Lösungen. Mit der Verdunnung tritt aber Abnahme der molekularen Leitfahigkeit ein. Ein weiteres allerdings schwaches Dissoziationsmittel ist der Schwefelsäuredimethylester. — Die Ueberfuhrungszahlen von Silbernitrat in Lösungen mit Pyridin und Acetonitril mass H. Schlundt[13]) und fand dass mit steigender Verdünnung dieselben bedeutend zunehmen, was er durch starke Affinitäten zwischen Salz- und Lösungsmittel erklärt, während er Komplexbildung fur unwahrscheinlich halt. — Die Leitfahigkeit von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd in Glycerin hat G. d. Ciommo[14]) bestimmt uud gefunden, dass beide Basen annähernd gleiche Leitfähigkeiten haben. Das Maximum der Leitfähigkeit tritt bei solchen Konzentrationen ein, welche zu einander im Verhaltnis der Molekulargewichte stehen, und zwar bei 5°/₀ NaOH bezw. 7,03°/₀ KaOH-Gehalt entsprechend dem Verhaltnis 40:56. — W. Potnikow[15]) hat die Leitfahigkeit von Aluminiumbromid in Aethylbromid gemessen, auch, wie hier noch bemerkt sein möge, die Elektrolyse einer solchen Lösung durchgefuhrt, wobei er metallisches Aluminium erhielt. — Einige Beiträge über die Leitfähigkeit von Lösungen gemischter Elektrolyte hat H. Wolf[16]) gebracht. — Das Leitvermögen von Gemischen aus Salzsäure und Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wurde von Br. Sabat[17]) gemessen und Abweichungen gegenüber der Formel von Barmwater festgestellt. — Um eine ausserordentliche Genauigkeit bei der Messung von Ionengeschwindigkeiten von Silberionen zu erzielen, hat W. T. Mather[18]) einen besonderen Apparat konstruiert, der sich ganz vortrefflich bewahrte. — Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässrigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen behandelt eine Arbeit von B. D. Steele[19]). Der zu messende Elektrolyt wird in gelatiniertem Zustande in einem Apparat besonderer Konstruktion dem Strom ausgesetzt und das Vorschreiten der Grenze durch geeignete Indikatoren sichtbar gemacht. Die von Steele gemessenen Ionengeschwindigkeiten weisen gegenüber denen von Hittorf nicht unbedeutende Differenzen auf. Diese Differenzen rühren nach R. Abegg und W. Gans[20]) davon her, dass die elektrolysierte Flüssigkeit durch die Gelatine kataphoretisch transportiert wird; berücksichtigt man diesen endosmotischen Vorgang, so stimmen die Zahlen beider Forscher überein. Die Verfasser geben auch noch Abänderungen des Apparates von Steele an, womit sie die Geschwindigkeit der langsamst wandernden Zonen bestimmen konnten. Es sei bei dieser Gelegenheit auf den von Hittorf auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag[21]) hingewiesen, in welchem derselbe das Verhalten von Tiermembranen bei der Elektrolyse wassriger Lösungen besprach. Benutzt man solche Membranen als Diaphragmen bei der Bestimmung von Ueberfuhrungszahlen, so konnen in manchen Fallen, beispielsweise bei Cadmiumsalzen, dadurch Fehler entstehen, dass in der Membran verschieden konzentrierte Losungen auftreten, die durch den Strom nach entgegengesetzten Richtungen bewegt werden und so Konzentrationsanderungen an Anode und Kathode hervorrufen. Die verdunnte Losung wandert hierbei in der Richtung des positiven Stromes, die konzentriertere in der Richtung des negativen Stromes, wie man sich durch die eintretende Schlierenbildung uberzeugen kann. Ist bei einem bestimmten Salz eine solche Schlierenbildung zu beobachten, so sind die Resultate zu

9) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 33. 545 u. 547.
10) Zts. phys. Chem. 39. 220.
11) Proc. Chem. Soc. 17. 201.
12) Zts. anorg. Ch. 29. 371.
13) Journ. of phys. Chem. 6. 159.
14) Il nuovo Cimento [V] 2. 81.
15) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 34. 466.
16) Zts. f. E. VIII, 117.
17) Zts. phys. Ch. 41, 224.
18) Amer. Chem. Journ. 26, 473.
19) Zts. phys. Chm. 40. 689.
20) Zts phys. Ch. 40. 737.
21) Sitzungsbericht (Z. f. E.) VIII., 481.

verwerfen. — Kohlrausch[22]) hat gefunden, dass die Temperaturkonffizienten der Beweglichkeit der Ionen in Wasser in einem gesetzmässigen Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Ionen selbst stehen. Diese Gesetzmässigkeit gilt vorläufig nur für die einwertigen und aus einzelnen Elementen bestehenden Ionen, die anderen weichen nach der einen oder anderen Seite davon ab. — Durch sehr exakte Messungen der Leitfähigkeit haben F. Kohlrausch und F. Dolezalek[23]) die Löslichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers bestimmt. Darnach enthält 1 l einer gesattigten Silberbromidlösung 0,000107 g bei 21,1°, der Silberjodidlösung 0,0035 mg bei 20,8°. Die von Andern durch elektromotorische Messungen festgestellte Löslichkeit des Jodsilbers zeigt damit grosse Uebereinstimmung. Besonders wichtig war es bei diesen Leitfähigkeitsbestimmungen, die Temperatur sehr konstant zu halten, da der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit derartig schlecht leitender Lösungen ein sehr hoher ist. — In vielen Fällen haben sich bekanntlich Leitfähigkeitsmessungen als ein ganz ausgezeichnetes Hilfsmittel bei rein chemischen Forschungen bewährt. So benutzen Hantzsch und Voegelen[24]) Leitfähigkeitsmessungen, um Pseudosäuren von echten Säuren zu unterscheiden. Sie haben empirisch festgestellt, dass die Leitfähigkeit echter Säuren in wässrig alkoholischer Lösung bei konstanter Verdünnung, aber wachsendem Alkoholgehalt stärker zurückgeht als bei den Pseudosäuren. Geprüft wurden die Verhältnisse an Nitrosoorcin, Barbitursäure und Senfölessigsäure. Die Dissoziationskonstanten der Oxalessigsäure und ihrer Hydrazons bestimmten H. O. Jones und O. W. Richardson zu 1,33 bezw. 0,11[25]).

Interessant ist eine Beziehung, welche K. Benedicks[26]) zwischen dem Leitungswiderstand von Stahl bezw. Eisen und dem Kohlenstoffgehalt desselben aufgefunden hat. Der Widerstand lässt sich nämlich aus der Formel $7{,}6 + 26{,}8\,\Sigma C$ Mikrohmccm berechnen, worin ΣC in Gewichtsprozenten die Summe von Härtungskohle und den Kohlenstoffwert der übrigen im Eisen gelösten Stoffe angiebt. — In seiner Abhandlung über Leitungswiderstand bezw. -Vermögen von Metalllegierungen und gelösten Salzen[27]) bespricht R. Mewes die Gesetze des Leitvermögens nach der Theorie von Liebenow und seiner eigenen. Während Liebenow die Wärmeentwicklung im Stromkreis bezw. den Stromwiderstand als eine Wirkung von thermoelektromotorischen Gegenkräften ansieht, wird nach Mewes umgekehrt die thermoelektromotorische Kraft durch die Verschiedenheit der Wärmeabsorption bezw. Wärmeleitungsfähigkeit in den die Thermosäulen bildenden Metallen bedingt. Für seine Ansicht bringt er das nötige mathematische Material. Ferner beleuchtet Mewes die Ursachen für die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens von der Temperatur in kritischer Weise.

Versuche über die Ionengeschwindigkeit in salzhaltigen Flammen hat G. Moreau[28]) ausgeführt. Henry E. Armstrong[29]) spricht in einer Abhandlung über chemische Veränderungen und elektrische Leitfähigkeit von Gasen die Meinung aus, dass in gasförmigen Systemen nur dann Reaktionen eintreten, wenn ein Elektrolyt (Salz etc.) vorhanden ist. Auch glaubt er, dass sichere Schlüsse über Elektronen erst nach weiteren Studien über die Leitfähigkeit von Gasen möglich sind.

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante mit Hilfe elektrischer Drahtwellen verwendet P. Drude neuerdings einen Tesla-Transformator, welcher die Funkenstrecke des Wellenerregers anstatt eines Induktoriums speist. G. Hormell[30]) hat bei Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Paraffinen gefunden, dass dieselben um so grösser sind, je höher der Schmelzpunkt liegt. Sie verändern sich mit der Dichte, indem von 20° über dem Schmelzpunkt bis zu 30° unter demselben ein Anwachsen eintritt. Wie P. Curie[31]) nachgewiesen hat, werden flüssige Dielektrika unter dem Einfluss von Radium- und Röntgenstrahlen leitend für Elektrizität.

Von den Elektrochemikern interessierenden Arbeiten aus dem Gebiete der physikalischen Chemie sind folgende zu nennen: In einer Abhandlung von J. G. Mac Gregor[32]) wird unter Zugrundelegung der Ionisationskoeffizienten die Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung von Elektrolyten durchgeführt. H. N. Morse und W. Horn[33]) konstatieren auf Grund ihrer Versuche, dass die für osmotische Experimente nötigen halbdurchlässigen Membranen wegen Einschlusses von Luft nicht genügend haltbar sind. Sie

[22]) Ber. d. kgl. preuss. Akademie phys.-math. Klasse, 26, 572.
[23]) Ber. d. kgl. preuss. Ak. d. Wissensch. 42, 1180.
[24]) Ber. 35, 1001.
[25]) Proc. Chem. Soc. 18, 141.
[26]) Zts. phys. Ch. 40, 545.
[27]) Diese Zeitschr. IX, 36.
[28]) Compt. rend. 134, 1575.
[29]) Chem. News 85, 241.
[30]) Phil. Mag. (6) 3, 52.
[31]) Compt. rend. 134, 420.
[32]) Diese Zeitschr. IX, 52.
[33]) Americ. Chem. Journ. 26, 80.

bereiten ihre Membranen durch Elektrolyse, indem sie zuerst Kaliumsulfatlösung durch Kataphorese durch die Thonzelle pressen, wodurch die Luft entfernt wird. Dann bringen sie in die Thonzelle gelbes Blutlaugensalz, ausserhalb derselben Kupfersulfat und verwenden als Elektroden Platin bezw. Kupfer. Durch einen Strom von 110 Volt werden Kupfer- bezw. Ferrocyanionen in die Thonzelle getrieben, so dass sich etwa in der Mitte derselben die halbdurchlässige Ferrocyankupfermembran bilden kann, deren Widerstand oft bis 12000 Ohm steigt, was ihre Gute beweist. Mit diesen Membranen konnten sie osmotische Drucke bis 31 Atmospharen messen. — Einen sehr interessanten Vortrag uber Becquerelstrahlen und die radioaktiven Substanzen hielt F. Giesel auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft[34]). Die Radioaktivitat von Thoriumverbindungen betrifft eine Abhandlung von E. Rutherford und F. Soddy[35]). F. Soddy allein berichtet uber die Radioaktivität des Uraniums[36]). Die Fallung von Kolloiden durch Elektrolyte ist der Gegenstand einer Zusammenfassung alterer Arbeiten über Kolloide und eigener Versuche von W. R. Whitney und J. E. Ober[37]). Ueber die Anwendung der Lehre von den Gasionen auf die Erscheinungen der atmospharischen Elektrizität verbreitet sich H. Geitel[38]). Einen äussert klaren und instruktiven Vortrag über positive Elektronen hielt W. Wien auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft[39]). Eine Zusammenfassung der Gesetze der elektrolytischen Dissoziation und ihrer Bedeutung für die Chemie giebt M. Roloff[40]). Zu der im vorigen Jahrgang mitgeteilten Arbeit von Urbasch über Rotationserscheinungen von Elektrolyten in Magnetfeldern hat sich eine Polemik zwischen Urbasch und Drude angesponnen, welche vorlaufig Behauptung gegen Behauptung stellt[41]).

Ein Gebiet von grosser theoretischer und praktischer Bedeutung sind bekanntlich die elektromotorischen Beziehungen von Metallen und andern ionenliefernden Substanzen zu Elektrolyten. Das Potential von Ozon hat Grafenberg[42]) gemessen, indem er eine Ozon- mit einer Wasserstoffelektrode in Alkalilauge und Schwefelsäurelösung zusammenstellte. Der auf Atmosphärendruck korrigierte Wert der Wasserstoff-Ozonkette beträgt 1,66 Volt. Bei Benutzung platinierten Platinblechs für die Ozonelektrode liegt der Wert um etwa 0,1 Volt tiefer, was sich aus dem katalysierenden Einfluss des Platins, durch welchen Ozon zerfallt, erklären lässt. Auch R. Luther beschäftigt sich mit dem elektromotorischen Verhalten des Ozons[43]). Bei dieser Gelegenheit macht er auch Angaben uber einige sehr merkwürdige elektrolytische Experimente, welche scheinbar die altgewohnten Thatsachen der Elektrolyse auf den Kopf stellen. Wird beispielsweise Fehling'sche Lösung elektrolysiert, so bildet sich an der Anode Kupferoxydul, d. h. es tritt Reduktion ein. Eine schwach saure, mit Goldchlorid versetzte Tartratlösung scheidet an der Anode Gold aus. Eine mit Permanganatlösung versetzte gesättigte Natriumkarbonatlösung wird an der Anode entfarbt. Salpetersaure Kalilösung mit Jodkalium versetzt, ergiebt an der Kathode Jod. Luther erklärt diese Reaktionen dadurch, dass sich labile Zwischenstufen bilden, und zwar entstehen durch elektrische Reduktion energischere Oxydationsmittel als vorher und durch anodische Oxydation energischere Reduktionsmittel. Die Weinsäure wird so anodisch zu Formaldehyd oxydiert, welcher intensiv reduzierende Eigenschaften besitzt und Kupferoxydul bezw. Gold fallt. Durch Elektrolyse von Natriumkarbonat bildet sich Natriumperkarbonat, welches Wasserstoffsuperoxyd liefert, das die Entfärbung des Permanganats bewirkt. Salpetersaures Kalium geht von der Kathode in salpetrigsaures Kalium über, und dieses oxydiert das Jodkalium zu Jod. — A. Brand[44]) hat die elektromotorische Kraft des Ozons an platiniertem Platin gegen die Normalelektrode gemessen und mit der von Sauerstoff verglichen. Der Unterschied betragt 0,5 Volt, womit die Ozonelektrode gegenüber der Sauerstoffelektrode positiver ist. Die Konzentration des Ozons hat keinen besonders grossen Einfluss, auch bildet sich ein Grenzwert heraus. — Die Stickstoff-Wasserstoffkette behandelt E. Baur[45]). — Eine umfangreiche Abhandlung über die Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten hat C. Fredenhagen[46]) veröffentlicht. — V. Czepinski[47]) hat die elektromotorischen Kräfte von Gasketten gemessen. Fur die Wasserstoff-Sauerstoffkette hat er 1,12 Volt bei Atmospharendruck und 26° gefunden,

[34]) Sitzungsbericht (Z. f. E.) VIII, 579.
[35]) Proc. Chem. Soc. 18, 120.
[36]) Proc. Chem. Soc. 18, 121.
[37]) Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 842.
[38]) Zts. f. E. VIII, 981.
[39]) Sitzungsbericht (Z. f. E.) VIII, 585.
[40]) Zts. angew. Ch. 15, 525, 565, 585
[41–43]) Zts. f. E. VIII, 65, 150, 229, 559; 297; 645.
[44]) Ann. d. Phys. 4] 8, 468.
[45]) Zts. anorg. Ch. 29, 305.
[46]) Zts. anorg. Ch. 29, 396.
[47]) Zts. anorg. Chem. 30, 1.

während E. Bose[48]) den Wert 1,1542 Volt bestimmte. — Ueber Gasketten und Gaselektrodenpotentiale verbreitet sich R. Lorenz[49]). — E. Biron[50]) findet, dass die von Smale gefundenen abnormen Potentialwerte der Sauerstoffelektrode in Halogenwasserstoffsäuren davon herrühren, dass das Platinschwarz die Oxydation der Säuren durch den Sauerstoff zu freien Halogenen begünstige, wodurch Auflösung von Platin und damit starke Aenderung des Potentials eintrete. P. Boley[51]) bestimmte die Potentiale von Amalgamen, wozu er sich ein besonderes Kapillarelektrometer konstruierte. Auch M. Reuter[52]) arbeitete über Amalgampotentiale. — Ueber eine Methode, das absolute Potential von Elektroden zu bestimmen, berichtete auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft J. Billitzer[53]). — A. Finkelstein[54]) hat Versuche über das passive Eisen angestellt, wodurch sich ergab, dass sich dasselbe wie eine Elektrode aus Platin oder andern edlen Metallen verhält, also nicht von einer schlecht leitenden Oxydschicht bedeckt sein kann. Auch in Cyankalium und selbst in Eisenchloridlösung kann Eisen passiviert werden. — Eine grosse Anzahl elektromotorischer Kombinationen hat Berthelot[55]) zusammengestellt, leider haben seine Versuche nur theoretischen Wert. Gegen die von G. Meyer aus Messungen der Amalgampotentiale geschöpften Annahme, dass die in Quecksilber gelösten Metalle einatomig sein müssten, macht E. Haber[56]) den Einwand geltend, dass auch Verbindungen von Metallatomen mit Quecksilber vorliegen könnten.

48) Zts. phys. Chem. 34, 701.
49) Zts. anorg. Ch. 31, 375.
50) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 33, 474.
51) Compt. rend. 134, 463.
52, 53) Zts. f. E. VIII, 801, 638.
54) Zts. phys. Ch. 39, 91.
55) Compt. rend. 134, 793, 865, 873, 933, 1009.
56) Zts. phys. Chem. 41, 339.

Die aus dieser Ueberlegung sich errechnende Formel wird eine andere, als sie Meyer erhält, aber der Unterschied der daraus berechneten Potentiale mit der von Meyer berechneten liegt noch innerhalb der Versuchsfehler, so dass eine Entscheidung über die Richtigkeit der einen oder andern Ansicht vorläufig nicht getroffen werden kann. G. Bodländer[57]) hat nachgewiesen, dass in den Cuproverbindungen einatomige Cuproionen Cu^+ vorliegen. Das Potential des Cuprokupfers beträgt auf H = 0 bezogen — 0,454 Volt, während Cuprikupfer — 0,328 hat, ersteres ist also edler. In verdünnten Lösungen nähern sich die Entladungsspannungen, und bei grösseren Verdünnungen wird das Cuprikupfer edler als das Cuprokupfer. — A. Coehn[58]) hat auf der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg einen Vortrag gehalten, in dem er zeigte, dass die Entladungspotentiale von Metallen kleiner werden, wenn das Metall mit der Kathode eine Legierung bilden kann. Besonders bei Quecksilberelektroden ist dies sehr gut zu konstatieren. Wasserstoff wird nur von Palladiumelektroden unter dem Punkt der reversiblen Abscheidung entladen, geht also mit dem Palladium eine Legierung ein. Coehn hat noch die Zersetzungskurve von KaOH an Quecksilberelektroden festgestellt, woraus hervorgeht, dass ein zweiter kathodischer Zersetzungspunkt existiert, der einem KaH_2-Ion entsprechen dürfte. In einer Abhandlung mit K. Dannenberg[59]) hat er die betreffenden Versuchsresultate weiterhin veröffentlicht. Mit E. Neumann studierte A. Coehn[60]) das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode.

57, 58) Zts. f. E. VIII, 514, 965.
59) Zts. phys. Ch. 38, 609.
60) Zts. phys. Ch. 39, 353.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Der neue Tobiansky'sche Akkumulator. (Automobile Illustré 1902. 68.)

Bei dem neuen Akkumulator besteht der Träger der aktiven Masse aus Blei-Drahtnetz an Stelle der Positivplatten, während die Negativplatten aus Aluminiumlegierung, gleichfalls in Form von Drahtnetz, bestehen.

Die Leistung dieses Akkumulators beträgt 18 bis 20 Amp. und hat in den zwei Jahren, seit denen er arbeitet, nicht die geringste Aenderung erfahren. Bei der neuen Anordnung werden Platten vermieden; die beiden Streifen aus Drahtnetz, die als einzige Träger der aktiven Masse dienen, sind spiralförmig zusammengerollt und durch eine gegen Elektrolyse beständige Masse von einander getrennt. Der Akkumulator ähnelt der ersten Planté'schen Anordnung; nur ist das spiralförmige Zusammenrollen neu. Dieser Umstand bringt mancherlei Vorteile mit sich: Die Oberfläche ist gegen die

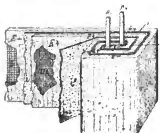


Fig. 94.

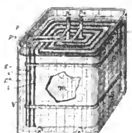


Fig. 95.

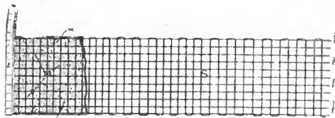


Fig. 96.

von gewöhnlichen Platten bei gleichem Preise doppelt so gross. Loswerden und Herausfallen der Masse ist so gut wie unmöglich. Das Volumen, und damit auch die elektrolysierte Menge, ist ganz bedeutend verkleinert; letztere wird übrigens fast vollständig absorbiert und somit fixiert, da die isolierende Masse sehr schwammig ist.

Infolge der grossen Fläche können Ladung und Entladung schnell erfolgen.

Die Leistung dieser Form ist sehr zufriedenstellend, da der neue Tobiansky'sche Akkumulator 30 bis 32 Amp.-Stunden pro Kilogramm Plattengewicht giebt. Das Volumen eines 5 kg wiegenden Elements beträgt $10 \times 15 \times 16$ cm³.

Die Abbildung stellt einen Drahtnetzstreifen, ein halb zusammengerolltes und ein gebrauchsfertiges Element dar.

Graphitieren von Elektroden. Clinton Paul Townsend. (Electrical World and Engineer. 882. 1902.)

Die neue, von Acheson erfundene Methode zum Graphitieren von Elektroden beruht auf folgendem einfachen Prinzip. Jede Kohle, welche Unreinigkeiten in genügender Menge enthält, kann graphitiert werden. Die Reaktion scheint durch die Vermittelung der Carbide zu entstehen, infolgedessen müssen die vorhandenen Unreinigkeiten sich mit der Kohle verbinden können, und die Temperatur muss über dem Zersetzungspunkt der gebildeten Carbide liegen. Da die Reaktion progressiv ist, so ist die Menge der wirklich vorhandenen Carbid bildenden Bestandteile verhältnismässig klein.

Die notwendige Wärme wird von dem elektrischen Strom geliefert. Die Verbesserung der Anwendung des Stromes ist nun zweifacher Art.

Artikel, welche graphitiert werden sollen, werden in den Ofen mit ihrer grössten Längenausdehnung quer zur Strom-Richtung eingebracht. Ist die Form eine andere als zylindrische, so werden sie in vertikalen Haufen angeordnet und durch Koksstaub von einander getrennt. Zylinder können mit einander in Kontakt gebracht werden, da die einfache Berührungslinie genügt, um in wirtschaftlicher Weise die erforderliche Temperatur zu entwickeln.

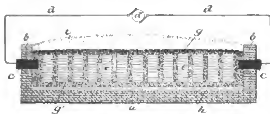




Fig. 97. Oefen mit zu graphitierenden Elektroden. Fig. 98.

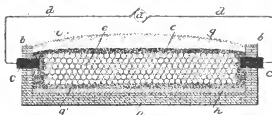


Fig. 99. Ofen mit zu graphitierenden Elektroden.

Die beifolgenden Abbildungen 97 und 98 stellen einen Ofen mit rechtwinkligen Elektroden dar; Fig. 99 ist ein solcher mit Cylindern. Der Ofen besteht aus der Basis a und den Wänden b, welche aus feuerfestem Material hergestellt sind, den Kohlen c und der Leitung d d. Der Boden ist bedeckt mit einer Schicht von Karborundum oder anderem nicht leitendem Material, auf welcher die Stosse e der geformten Artikel liegen, welche von einander durch Koksstaub getrennt sind, während in Fig. 99 die zylindrischen Formen mit einander in Berührung sind. Eine dünne Schicht desselben Materials bedeckt die Stosse, und das Ganze wird von einem Gemisch aus Sand und Koks bedeckt.

Man könnte glauben, dass es von wenig Belang ist, ob die Artikel parallel oder quer zur Stromrichtung liegen; durch diese Aenderung der Lage wird indessen thatsächlich eine bedeutende Ersparnis an Strom erzielt; dies geht aus der Thatsache hervor, dass die Querschnittsfläche der Elektroden wirklich geringer sein kann als jene des leitenden Bettes. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Flächen ist etwa auf 100 bis 102 festgesetzt. R.

Neues galvanisches Element mit Aluminium. E. Nogier (Eclairage Electrique, 1902, 408).

Verfasser beobachtete, dass beim Amalgamieren von Aluminiumstäbchen starke Ausblühungen dieses Metalles entstehen. Hierbei tritt eine starke Wärmeentwicklung auf. Diese Erscheinung zeigt sich sowohl in der Luft wie im Wasser. Taucht man das Stäbchen in Wasser, so zersetzt sich dieses unter Oxydation des Aluminiums und Auftreten von Wasserstoffgas. Stellt man in dasselbe Wasser dem Aluminium gegenüber ein Kohlenstäbchen und schaltet man nach Schliessung des Stromkreises ein Galvanometer ein, so wird dieses kräftig abgelenkt. Die E.M.K. beträgt 1,3 Volt. Ersetzt man das Wasser durch eine Kochsalzlösung, so steigt dieselbe auf 3 Volt. Die E.M.K. bleibt ziemlich unverändert so lange, bis das Aluminium vollständig durch Oxydation aufgezehrt ist. Sie sinkt im Verlaufe langer Zeit nur um einige Zehntel Volt. N.

Ein Thallium-Akkumulator. A. L. Marsh (Electrochemical Industry I, 3, 88, 89.)

Elektrolysiert man eine Thalliumhydroxydlösung, so scheidet sich an der Kathode metallisches Thallium ab, während an der Anode braunes, in Wasser und Alkalien unlösliches Tl_2O_3 entsteht. Diese Thatsache benutzt Verfasser zur Konstruktion eines neuen Akkumulators. Als Elektrolyt dient eine verdünnte Thalliumhydroxydlösung, welcher zur Erhöhung der Leitfähigkeit 10 % Kalilauge zugesetzt sind; zwei dünne Eisenbleche bilden zunächst die Elektroden. Beim Laden der Zelle scheidet sich an der Kathode schwammiges Thalliummetall ab, während an der Anode das Tl_2O_3 in fester Form ausfällt, aber Neigung zeigt, abzublättern, sobald der Niederschlag dicker wird. Beim Entladen entsteht an beiden Polen wieder Tl_2O, das sich zu TlOH löst. Die elektromotorische Kraft soll etwas über 0,5 Volt betragen. Verfasser giebt selbst an, dass der Akkumulator lediglich wissenschaftliches Interesse habe, für praktische Zwecke aber wohl kaum verwendbar sein dürfte. M.

Ueber den Einfluss der Atmosphäre auf die Leitungsfähigkeit von Aluminiumlegierungen. E. Wilson (Trans. of. British physical Soc. nach Zeitschr. f. Elektrot. Wien 1902).

Verfasser benutzte Drahte von 3,2 mm Durchmesser, die in einem Holzrahmen aufgespannt wurden, welcher durch 13 Monate auf dem Dach des King's College in London aufgestellt wurde. Die Oberfläche der Drähte wurde stellenweise stark angegriffen, und durch die Bestimmung der Leitfähigkeit sind auch Aenderungen in der Struktur der Drähte nachgewiesen worden.

Die Musterstücke bestanden aus Legierungen des Aluminiums mit einem oder mehreren der nachfolgenden Elemente, wie Silicium, Eisen, Kupfer, Nickel, Mangan und Zink, die dem Aluminium in verschiedenen Mengen beigesetzt worden sind.

Den grössten Einfluss hat das in der Spannungsreihe vom Aluminium weit abstehende Kupfer.

Die Daten dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; aus ihnen geht hervor, dass die Beimengung von Kupfer allein nicht zu empfehlen ist, und dass sich eine Legierung von ca. 1 % Nickel und 1 % Kupfer sowohl in mechanischer als elektrischer Hinsicht am besten eignet.

Nummer d. Musters	Zusammensetzung der Legierung in %						Spezifischer Widerstand in 10^{-8} Ohm vor dem Versuch	Widerstandsänderung in % nach dem Versuch
	Si.	Fe.	Cu.	Ni.	Mn.	Zn.		
16	0.31	0.37	0.11	—	—	—	2.92	1.81
4	0.38	0.25	0.16	—	—	—	2.88	1.83
13	0.38	0.25	1.58	—	—	—	3.34	4.50
14	0.40	0.31	1.86	—	—	—	3.25	6.18
15	0.40	0.40	2.61	—	—	—	3.34	8.07
1	0.38	0.22	0.17	—	—	0.62	2.86	1.98
2	0.43	0.28	0.30	—	—	1.20	2.94	1.30
5	0.43	0.39	0.09	—	—	2.04	3.07	2.30
7	0.37	0.25	0.05	0.75	—	—	3.05	1.21
8	0.35	0.29	0.09	1.19	—	—	3.24	2.07
20	0.37	1.10	0.06	2.25	—	—	3.18	1.64
24	0.35	1.16	0.09	—	—	—	2.97	0.60
3	0.37	0.28	0.59	—	—	0.59	3.06	2.49
6	0.39	0.31	0.63	—	—	1.20	3.12	2.00
17	0.35	0.53	0.10	0.83	—	0.90	3.03	0.99
12	0.31	0.59	0.19	1.09	—	0.73	3.33	1.21
18	0.43	0.40	0.21	1.13	—	1.94	3.24	2.59
19	0.35	0.29	0.11	2.01	—	1.77	3.26	3.21
11	0.39	0.56	0.24	2.31	—	0.38	3.48	1.93
22	0.37	0.43	1.08	1.29	—	—	3.41	— 1.41
21	0.39	2.57	0.10	1.39	—	—	3.24	— 0.80
10	0.32	0.54	0.02	—	0.05	—	3.09	0.62
9	0.31	0.35	0.03	—	0.35	—	3.30	1.92
23	0.44	0.56	0.09	—	1.78	—	3.49	2.20

N.

GESCHÄFTLICHES.

Die „Elektrische Licht- und Kraftanlagen-Aktien-Gesellschaft" schreibt in ihrem Bericht über das fünfte Geschäftsjahr, umfassend die Zeit vom 1. Oktober 1901 bis 30. September 1902 folgendes:

In den Verhältnissen, welche wir in unserem vorjährigen Geschäftsberichte schilderten, ist im abgelaufenen fünften Geschäftsjahre der Gesellschaft die erhoffte Besserung ausgeblieben. Neue Projekte für aussichtsreiche Unternehmungen sind nicht an uns herangetreten; andere, deren Erfolg uns zweifelhaft erschien, mussten wir aus Gründen der Vorsicht ablehnen.

Dagegen nahmen wir von unseren Effektenbeständen weiter verschiedene Verkäufe vor, wodurch unser Bankguthaben eine entsprechende Vergrösserung erfahren hat. Der bisherige Rückgang der Kurse einiger unserer Effekten setzte sich im Laufe des Jahres fort, und wir waren daher genötigt, grössere Abschreibungen auf unsere Bestände zu machen.

Gelegentlich der Kapitalerhöhung der Gesellschaft für Elektrische Hoch- und Untergrundbahnen erwarben wir M. 800 000.— Aktien der Gesellschaft. Die Entwicklung des Verkehrs auf den in Betrieb gesetzten Strecken dieser Bahn hat uns zu dieser Anlage veranlasst. Ausserdem haben wir einen Teil unserer verfügbaren Mittel in Staatsrenten und sonstigen börsengängigen, jederzeit leicht verkäuflichen Anlagepapieren investiert und beabsichtigen, hierin fortzufahren.

Von unserm im vorjährigen Geschäftsbericht ausgewiesenen Besitz an Aktien der Siemens & Halske Aktiengesellschaft in Höhe von M. 4 400 000.— realisierten wir M. 2 000 000.—.

Die Brasilianische Elektrizitäts-Gesellschaft, an deren Aktienkapital von M. 5 000 000.— nominal unsere Beteiligung von M. 1 250 000.— mit 50 % Einzahlung unverändert besteht, verteilt für ihr am 30. Juni d. J. abgelaufenes Geschäftsjahr die der letztjährigen gleiche Dividende von 5 %. Die Telephonanlage in Rio de Janeiro weist eine erfreuliche Zunahme der Anschlüsse auf, kann aber erst rentabel werden, wenn die Zahl der Abonnenten sich noch weiter ver-

mehrt haben wird. Die Strassenbahn Villa Isabel in Rio de Janeiro lieferte ein Erträgnis von 7 % gegen 4 % im Vorjahre. Die Entwicklung der Betriebsüberschüsse nach Deckung sämtlicher Erneuerungen seit Uebernahme der Bahn durch die Gesellschaft war folgende:

1899/1900	Rs. 204:582"720
1900/01	„ 281:797"130
1901/02	„ 411:133"110

Der von uns der Brasilianischen Elektrizitäts-Gesellschaft eingeräumte Vorschuss bis zur Höhe von M. 5000000.— wurde bis jetzt mit M. 4394710.— in Anspruch genommen.

Unsere Beteiligung an dem Syndikat der Strassenbahn Carris Electricos in Bahia in Höhe von M. 706000.— ergab das für das zweite Betriebsjahr von der Betriebspächterin gewährleistete Erträgnis von 6 %.

Ein Mitglied unseres Vorstandes hat sich im Laufe des verflossenen Sommers in Rio de Janeiro und Bahia von der gesunden Entwicklung der vorbesprochenen Unternehmungen überzeugt.

Die Rheinisch-Westfälische Bahngesellschaft, von deren Aktien wir unverändert M. 2375000.— besitzen, lieferte für das am 31. Oktober 1901 beendete Geschäftsjahr wieder $4\frac{1}{2}$ % Dividende und befindet sich in durchaus befriedigender Lage.

Der von uns an die Russische Elektrotechnische Werke Siemens & Halske Aktiengesellschaft in St. Petersburg gewährte Vorschuss von M. 650000.— blieb unter bisherigen Bedingungen bestehen. Unseren Besitz an Aktien dieser Gesellschaft haben wir mit kleiner Einbusse veräussert.

Die Deutsche Telephonwerke R. Stock & Co. Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, gab auch im letzten Jahre wieder ein recht befriedigendes Erträgnis. Unsere Beteiligung an dem Unternehmen beträgt M. 1035000.

Die Voigt & Haeffner Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M. hatte unter der allgemeinen ungünstigen Konjunktur in der elektrotechnischen Industrie zu leiden und verteilte für ihr zweites Geschäftsjahr eine Dividende von nur 3 %. Wir besitzen von dem M. 2000000.— betragenden Kapital der Gesellschaft M. 240000.— nominal.

Unsere Beteiligung an dem Syndikat für Uebernahme von 50 Millionen Kronen 4 % Schuldverschreibungen der Bau- und Betriebsgesellschaft für Städtische Strassenbahnen in Wien fand durch die Liquidation der Gesellschaft ihre Erledigung. Die derselben seiner Zeit gewährten Vorschüsse wurden zurückgezahlt. Dagegen gelang es uns, an der durch die Stadt Wien ausgegebenen 4 % Investitions-Anleihe Konsortialbeteiligung zu erhalten. Ein Teil des hierauf entfallenen Gewinnes ist im Berichtsjahre zur Verteilung und Verrechnung gelangt; der Restgewinn wird dem Erträgnis des laufenden Jahres zu gute kommen.

Bei der Gesellschaft für Elektrische Beleuchtung vom Jahre 1886 in St. Petersburg und Moskau haben wir einen Anteil von ca. Ro. 1800000 an dem der Gesellschaft von einem Konsortium gemachten Gesamtvorschoss von ca. Rn. 8500000.—. Derselbe wurde bis zum 2/15. Januar 1904 verlängert. Die Geschäftsergebnisse dieser Gesellschaft erfuhren in dem letzten Geschäftsjahre wieder eine erfreuliche Steigerung.

Die Gesellschaft für den Bau von Untergrundbahnen, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, an welcher wir eine Beteiligung von M. 50000.— besitzen, lieferte für das letzte Geschäftsjahr ein befriedigendes Erträgnis.

Von den Aktien der Elsässische Maschinenbau-Gesellschaft, Mülhausen i. E., besitzen wir 30 Stück im Nennbetrage von Frs. 120000.— oder M. 96000.—, die uns für das abgelaufene Geschäftsjahr 6 % Dividende einbrachten.

Die Bergmann Elektrizitätswerke Aktiengesellschaft, Berlin, von deren Aktien wir M. 300000.— nominal besitzen, zahlte für das verflossene Geschäftsjahr eine Dividende von 17 %.

Ferner übernahmen wir eine kleine Unterbeteiligung an dem Syndikat der Underground Electric Railways Company of London.

Bilanz- und Gewinn- und Verlustrechnung, zu welcher weitere Bemerkungen nicht zu machen sind, schliessen mit einem verfügbaren Gewinn von M. 721542.22 ab.

Kupferproduktion der Welt. Die nachfolgende Tabelle giebt ein Bild der Kupferproduktion der Welt in den letzten sieben Jahren.

	Vereinigte Staaten von Amerika	Andere Minen	Zusammen	
1895	171197	86178	257375	Tonnen
1896	203894	80196	290090	„
1897	216106	88270	304376	„
1898	234272	84554	318826	„
1899	262206	89240	351446	„
1900	268681	89431	358112	„
1901	265255	100241	365496	„
1902 erstes Halbjahr	140448	52546	192994	„
1902 Juli—Oktober (4 Monate)	104085	37576	141661	„

(Rotgiesser.)

Die Telephon- und Telegraphen-Werke C. Lorenz, Berlin SO. 26, senden uns ihren Katalog über das »Pherophon«, ein praktisches Haustelephon, den wir der Beachtung unserer Leser bestens empfehlen.

Von der bekannten Broschüre der Firma **Umbreit & Matthes in Leipzig-Plagwitz** über das »Cupron-Elements ist nunmehr die dritte Auflage erschienen, welche Interessenten seitens dieser Firma auf Wunsch gerne zugesandt wird.

Elektrische Anlagen in Rumänien. Für die deutschen Elektrizitäts-Gesellschaften dürfte die Mitteilung der deutschen Handelskammer für Rumänien von Interesse sein, dass in den letzten Wochen in Rumänien eine Anzahl bedeutender Vertragsabschlüsse betr. Errichtung elektrischer Anlagen bethätigt wurden. Ausser mehreren Privatanlagen, die wegen ihres Umfanges Anspruch auf besondere Beachtung haben, wurden die städtischen Zentralen in Konstantza, Bacau und Tirgoviste vergeben, und der Vertragsabschluss wegen der städtischen Zentrale in Roman steht nahe bevor. Fiel auch der Löwenanteil an diesen Arbeiten erfreulicherweise einer deutschen Firma zu, so ist doch zu bedauern, dass die Elektrizitäts-Gesellschaften in Deutschland im allgemeinen den bezüglichen Verhältnissen in Rumänien nur geringe Aufmerksamkeit schenken. Rumäniens Staatsfinanzen sind in der Konsolidierung begriffen, und da auch die diesjährige Ernte glänzend zu werden verspricht, so werden auch etwaige finanzielle Bedenken leichter, als dies noch vor kurzem der Fall war, befriedigende Lösung finden. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass für diejenigen, die in dem industriell noch wenig entwickelten Rumänien Fabriken anlegen wollen, jetzt die geeignetste Zeit sei, ihr Vorhaben auszuführen. Rumänien steht vor der Erneuerung der Handelsverträge, und diejenigen, welche hier Fabriken besitzen, werden hierbei mit leichter Mühe einen Zollschutz für ihre Erzeugnisse erreichen. Eine bekannte englische Firma, die in Rumänien bereits eine Fabrik besitzt, erwarb mit Rücksicht hierauf bereits die Licenz für Errichtung von sechs weiteren Fabriken (der Textilbranche). Auch Holländer, Belgier, Franzosen und Italiener sind in dieser Richtung bemüht.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 12h. W. 18620. Massregel zur Verhütung schädlicher Neben- und Erdschlüsse bei Speisung elektrolytischer Zellen. Adolf Wünsche, Charlottenburg, Bismarckstr. 35.

Kl. 12i. F. 16011. Ozonentwickler. Hermann Otto Foersterling, Friedenau bei Berlin.

Kl. 12n. F. 16711. Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung. Dr. P. Ferchland, Halle a. S., Freiimfelderstr. 6.

Kl. 21h. D. 10669. Verfahren zur Regenerierung einer Chromatflüssigkeit von depolarisierten Primärbatterien. Herman Jaques Dercum, Philadelphia.

Kl. 21h. B. 24603. Elektrischer Ofen. Dr. Fritz Blau, Wien, and Ewald Rasch, Potsdam.

Kl. 21f. H. 25694. Elektrische Lampe mit leitender Gas- oder Dampfsäule. Peter Cooper Hewitt, New York.

Kl. 21f. W. 14448. Verfahren zur Herstellung eines Osmium - Leuchtfadens; Zus. z. Anm. W. 13630. Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 48a. C. 8222. Verfahren zur Herstellung eines zinnfarbigen Ueberzuges auf Gegenständen aus Zink, Blei und dergl. oder Legierungen solcher Metalle. Elektro-Metallurgie G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21c. A. 8948. Flüssigkeitsanlasswiderstand. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin.

Kl. 48a. L. 17172. Verfahren zur Vorbereitung von Metallgegenständen für die galvanoplastische Wiedergabe in heissen Elektrolyten. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 21b. H. 26775. Thermoelement, bei welchem die Wärme der Heizflamme von einem der thermoelektrisch wirkenden Körper nach der Erregungsstelle hin geleitet wird. Albrecht Heil, Frankfurt a. M.

Kl. 21b. H. 27484. Thermoelement, bei welchem die Wärme der Heizflamme den wirksamen Korpern durch einen Wärmeüberträger zugeführt wird. Albrecht Heil, Frankfurt a. M.

Kl. 21e. S. 15727. Sicherungspatrone für elektrische Leitungen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. A. 9001. Verfahren und Vorrichtung zum Auffinden von Kurzschlüssen in Sammlerbatterien. Akkumulatorenwerke C. Schals, Witten a. Ruhr.

Kl. 21g. N. 6200. Verfahren zur Herstellung elektrischer Kondensatoren unter Anwendung von Hitze und Druck. Nostitz and Koch, Chemnitz.

Kl. 21b. C. 9642. Verfahren zur Herstellung künstlichen Bimsteins von bestimmter Porosität, besonders für elektrische Sammler. Paul Chapay et Cie., Vincennes, Frankr.

Kl. 21h. K. 22617. Elektrischer Ofen zum Erhitzen und Schmelzen beliebiger Stoffe mit von Induktionsströmen durchflossenem und von diesen erhitztem Heizwiderstand. Keller, Leleux & Cie., Paris.

Kl. 21a. G. 16173. Einrichtung zur Regelung der Empfindlichkeit eines Fritters Gesellschaft für drahtlose Telegraphie, System Prof. Braun und Siemens & Halske, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21a. S. 16048. Empfänger für elektrische Wellen. Société Française des Télégraphes et Téléphones sans fil. Paris.

Kl. 21a. S. 16764. Empfänger für elektrische Wellen; Zus. z. Anm. S. 16048. Société Française des Télégraphes et Téléphones sans fil, Paris.

Erteilungen.

Kl. 21b. 138227. Galvanisches Doppelelement. Hermann Bley, Ilmenau i. Th.

Kl. 21h. 138228. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse von Sammlerelektroden. Dr. Friedrich Wilhelm Schmidt-Altwegg, Frankfurt a. M., Niddastrasse 90.

Kl. 21c. 138189. Elektrischer Widerstand. The Electric Controller & Supply Company, Cleveland.

Kl. 21a. 138277. Fritter. Ferdinand Schneider, Fulda.

Kl. 40a. 138261. Verfahren der trockenen Sulfatisierung von Erzen, welche die Schwermetalle, Eisen, Nickel, Kupfer, Silber als Schwefel- und Arsenverbindungen, die Leichtmetalle, Magnesium, Aluminium und Alkalimetalle in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten; Zus. z. Anm. 130298. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12o. 138442. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren. Dr. Martin Moest, Höchst a. M., Kl. Brüningstr. 1a.

Kl. 21c. 138448. Verfahren zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche auf Kohleteilen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21e. 138400. Quecksilbervoltameter. Friedrich Lax, Heidelberg, Bergstr. 1.

Kl. 21f. 138347. Regelungsvorrichtung für Bogenlampen mit nach unten gerichteten Elektroden. Zus. z. Pat. 135811. Fa. Hugo Bremer, Neheim, Ruhr.

Kl. 21f. 138451. Verfahren zur Beleuchtung mit Vakuumröhren. Moore Electrical Company, New York.

Kl. 21f. 138467. Bogenlampe mit Carbidelektroden. Dr. Herman J. Keyzer, Amsterdam.

Kl. 21f. 138468. Glühkörper für elektrische Glühlampen. Fa. Carl Pieper, Berlin.

Kl. 32a. 138416. Elektrischer Glasschmelzofen, Frans Heinrich Becker, Cöln-Nippes.

Kl. 12h. 138537. Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode; Zus. z. Pat. 132588. W. C. Heraeus, Hanau.

Kl. 21f. 138580. Bogenlampe für photographische Zwecke mit einseitig geworfenem Lichtkegel. Frits Leyde, Dresden.

Kl. 21f. 138656. Elektrische Glühlampe mit zwei Glühfäden. J. Minnigh, Scheveningen.

Kl. 21h. 138659. Elektrischer Ofen zum Zusammenbacken von feinen Erzen und Zuschlägen mit ununterbrochener Beschickung. Marcus Ruthenburg, Philadelphia.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 183998. Aus Magnesia oder anderen hochfeuerbeständigen mineralischen Massen hergestellter Glühkörperträger für seitlichen Aufhang, dessen Befestigung durch einen am Ende zur Spirale ausgebildeten Metallstift erfolgt. Otto Fischer, Sitzendorf i. Schwarzathal.

Kl. 21f. 184008. Kühlvorrichtung der Bogenlampen-Elektroden, bestehend aus einem über die Elektrode geschobenen, von kaltem Wasser durchflossenen hohlen Mantel, der auch als Führung bezw. Klemmvorrichtung der von der Hand zu regulierenden Elektrode dient. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 30f. 183945. Galvano-elektrische Körperkette mit einem mit den Polen der Kette verbundenen Element (Trockenelement). Fa. Adolpf Winter, Stettin.

Kl. 30f. 184193. Induktorium, in welchem Batterie, Unterbrecher, Induktionsapparat und Abschwächer in Stabform vereinigt sind. American Electrical Novelty & Mfg. Co. G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21 f. 184893. Elektrisches Taschenlicht mit Hülse und in die Hülse eingeschobenem stahlförmigen Element, bei welchem Hülse und Element sich in einer kulissenartigen Führung führen. Multiplex Internationale Gassünder-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

Kl. 21 h. 185003. Elektrisches Element mit diagonal gestellten Platten. Richard Henoig, Schwets a. W.

Kl. 21 h. 185374. Zinkelektrode für Trockenbatterien, aus einem kurzen Zinkrohr mit nach innen umgebogenem unteren Rand und mit diesem Rand verlöteter Zinkscheibe. Fritz Unger, Berlin, Kottbuserdamm 5.

Kl. 21 e. 184955. Mit einer Rostschutzschicht und einem isolierenden Ueberzug versehene Befestigungsmittel für elektrische Leitungsdrähte. Ernst Wagener, Altena i. W.

Kl. 30 l. 184975. Elektrophutischer Gürtel mit Kupfer- und Zinkplatten und Vorrichtung zum Anschluss einer Stromleitung. Dr. Carl Riugelmann, Genf.

Kl. 21 c. 185060. Unverwechselbare Schmelzsicherung mit Plombiervorrichtung. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- und Telegraphen-Werke, Berlin.

Kl. 21 d. 185923. Kohlenkontakt für elektrische Maschinen, dessen einzelne, von besonderen Haltern getragene Teilkontakte übereinander greifen. L. Vogler, elektrotechnische Werkstätte, Kamens i. S.

Kl. 21 d. 186354. Aus ineinander geschachtelten Metallfolienblättchen bestehende Stromabnehmerbürste. Otto Siebers, Dresden, Wittenbergerstr. 60.

Kl. 21 h. 186464. Akkumulator, dessen Platten in mit Isoliermaterial überzogenes Tuch eingehüllt sind. Max Günther, Berlin, Frankfurter Allee 127.

Kl. 21 l. 186613. Dochtkohle mit zwei konzentrischen Kernen, deren äusserer Kern mehr Leuchtzusätze besitzt als der innere. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21 f. 186614. Dochtkohle, deren Docht aus einem Stab von sternförmigem Querschnitt und einem denselben umschliessenden Mantel besteht. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 85 e. 186656. Anlage zur biologischen Reinigung von Abwässern mit senkrecht übereinanderliegenden Oxydationsgefässen. Wilhelm Rothe & Comp., Berlin.

Kl. 30 f. 186889. Elektrisch heizbare Heissluftkammer für Ohrenbehandlungen, bestehend aus zwei ineinanderliegenden Metallkästen, von denen der durch Zwischenwände in mehreren Kammern unterteilte Innenkasten die Heizvorrichtung enthält. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

Kl. 30 f. 186890. Elektrisch heizbarer Warmluftbläser für Behandlung von Hornhauttrübung, mit kesselartig erweitertem Heizraum und eingebautem Thermometer. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

Kl. 21 c. 187038. Sicherungselement, dessen Gehäuse aus einem einzigen Stück besteht, in welchem sämtliche stromführenden Teile versenkt untergebracht sind. Ed. J. von der Heyde, Berlin, Glogauerstr. 21.

Kl. 21 c. 187039. Sicherungselement mit Einsatzstift aus nichtleitendem Material in der Kontaktschraube, dem eine Bohrung von entsprechender Tiefe im Stöpsel entspricht. Ed. J. von der Heyde, Berlin, Glogauerstr. 21.

Kl. 21 c. 187041. Sicherungselement mit seitlichen Längsnuten im Gehäuse. Ed. J. von der Heyde, Berlin, Glogauerstr. 21.

Kl. 21 h. 187128. Galvanisches Element, bestehend aus einem emaillierten Eisengefäss, auf dessen Boden Zinkabfälle als negative Pol-Elektrode gelagert und an dessen Deckel die Kohlenelektrode in horizontaler Lage, sowie die Kontaktvorrichtung für die Zinkelektrode befestigt sind. J. H. Graeber, Basel, und Th. Haass, St. Ludwig i. E.

Kl. 21 c. 187040. Sicherungselement mit unverwechselbarem Stöpsel, der am unteren Ende mit Anschlagfläche ausgestattet ist. Ed. J. von der Heyde, Berlin, Glogauerstr. 21.

Kl. 21 l. 187196. Bogenlampe mit nebeneinander stehenden Elektroden und einem den Lichtbogen umschliessenden Windschutzring. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 c. 187138. Aus Isoliermaterial bestehende Hülse für Bundstellen an isolierten elektrischen Leitungen, um ein Einschneiden des Bindedrahtes in die Isolierung zu verhüten. Karl Ketterer, Ludwigshafen a. Rh., Wredestr. 33.

Kl. 21 l. 187354. Bogenlampe mit nebeneinander stehenden Elektroden und abnehmbarer, den Lichtbogen eng umschliessender Glasglocke mit die Luft in beschränktem Masse zulassenden Ventilationsöffnungen. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 l. 187357. Bogenlampe mit nach unten stets um dieselbe Länge nachgeschobenen und länglichen, durch Einschnürung oder Zwischenräume getrennten, ev. mit Dochten versehenen Elektroden. Deutsche Gesellschaft für Bramerlicht m. b. H., Neheim.

Kl. 21 b. 187506. Akkumulatorenplatte mit zahlreichen Erhöhungen auf beiden Seiten der ungeschwächten Bleiplatte. Hermann Nachreiner, Dresden-Cotta, Briesnitzerstr. 9.

Kl. 21 h. 187675. Akkumulator, zusammengesetzt aus mit aktiver Masse überdeckten Bleifolieblättern mit Zwischenlagen aus Löschpapier in säurefesten Papiermachégefässen. Friedrich Laoer, Stuttgart, Hohestrasse 11.

Kl. 21 h. 188027. Galvanisches Trockenelement oder Batterie mit Glühlampengewinde. Friedrich Piltz & Sohn, Heidenheim am Brenz.

Kl. 21 c. 188192. Explosionssicherer Stöpsel für elektrische Schmelzsicherungen, bei welchem in einer Oeffnung des Deckels feine Drahtnetze angeordnet sind. Wilhelm Hofmann, Kötzschenbroda.

Kl. 21 d. 188160. Wirkungselement mit an den Seiten des Ankers achsial verlaufenden Ansätzen. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Kl. 21 h. 187513. Elektrisch zu beheizendes Gefäss mit Hohlräumen zur Aufnahme der elektrischen Heizung. Dr. Frits Haulland, Berlin, Friedenstr. 108.

Kl. 54 g. 187773. Galvanisierte Zinkblechplatten mit Tiefprägung für Glasplakate. Gustav Wittkowski, Charlottenburg, Kuesebeckstr. 75.

Kl. 12 l. 188732. Elektrische Heizplatte für Exsiccatoren mit und ohne Vakuum aus kapselförmig geschlossenem Metallgefäss und eingelegtem Leitungs- und Isoliermaterial. Fa. Franz Hagershoff, Leipzig.

Kl. 21 b. 188420. Trockenelement mit abnehmbarem unteren Boden. Dr. Friedr. Scheiding, Hamburg, Kouventstr. 17.

Kl. 21 f. 188494. Bogenlampe für photographische Portraitaufnahmen mit unterhalb des Bogens angeordneten, den Bogen eng umschliessendem, auswechselbarem Leuchtschirm. Körting & Mathiesen, Akt-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 188598. Bei Bogenlampen mit nach unten gerichteten Elektroden die Anordnung von mit Metall überzogenen, am oberen Ende eingespannten Elektroden. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht, G. m. b. H., Neheim.

Kl. 21 l. 188599. Bogenlampen mit Reguliermagnet zum allmählichen Nachlassen der Kohlen und besonderem Magnet für die Entfernung der Kohlenspitzen in horizontaler Richtung. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. **Heft 11.** **Februar 1903.**

ÜBER EINEN NEUEN ELEKTRISCHEN AKKUMULATOR.

Mitteilung von *Dr. D. Tommasi.*

Die Platten des neuen Akkumulators bestehen aus einem Bleirahmen, der eine sehr bedeutende Anzahl von gleichfalls aus Blei bestehenden Lamellen enthalt. Letztere

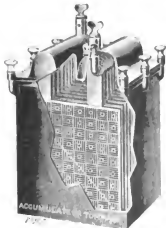


Fig. 100. Akkumulator Tommasi.

stehen sehr eng aneinander und haben den Zweck, die aktive Masse zusammenzuhalten und den Strom nach allen Punkten derselben zu leiten. Die Lamellen sind in Gruppen zu je 7 geordnet, die abwechselnd in zwei zu einander rechtwinkligen Richtungen, die einen vertikal, die anderen horizontal, liegen. Infolge dieser Anordnung äussert sich die Ausdehnung der Platte zugleich in beiden

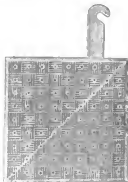


Fig. 101. Platte des Akkumulator Tommasi.

Richtungen und ist daher weit weniger fuhlbar. Jede Platte enthalt 81 Zellen von 15 mm, von denen jede, wie gesagt, 7 Lamellen enthält. Im Mittelpunkt jeder Zelle tragt die betreffende Lamelle einen kleinen Bleiring, der den Durchgang des Elektrolyten und seine Diffusion innerhalb der aktiven

Masse gestatten soll. Die Platte ist auf beiden Seiten mit einer bleiernen Diagonalplatte versehen, wodurch der Strom direkt nach allen Punkten gelangen kann und eine gleichförmige Stromverteilung ermöglicht wird. Die aktive Masse (Bleioxyd oder Bleischwamm) wird in alle in der Platte befindlichen Hohlräume eingeführt und durch die einzelnen, die Hohlräume durchziehenden Lamellen festgehalten. Die die kleinen Ringe im Mittelpunkte jeder Zelle verstopfende aktive Masse wird hierauf entfernt, sodass der Elektrolyt mit allen Punkten der aktiven Masse leicht in Kontakt kommen kann. Diese Anordnung vermeidet auch die Bildung von Konzentrationsströmen, infolge der vollständigen Diffusion des Elektrolyten in die verschiedenen Teile der aktiven Masse.

Die Konstanten dieses Akkumulators von Typus T_6 lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Plattenzahl	5
Zahl der Positivplatten	2
Plattenlange in mm	140
Plattenbreite » »	140
Plattendicke » »	3
Dauer der Entladung in Stunden	5
Homogene nutzbare Potentialdifferenz in Volt	1.9
Leistung in Ampères	4
» » » pro kg nutzbarer Platten[1])	3.8
Kapazität in Amp.-Stunden	2.8
» » » pro kg. Platten	17.75
Kraft in Watt	11.4
» » » pro kg Platten	7.1
Energie in Wattstunden	54.15
» » » pro kg Platten	33.7

Wenn man mit 1 Amp. pro kg Platten arbeitet, so erzielt man gewöhnlich eine Kapazität von 36 bis 38 Ampèrestunden, d. h. 22 bis 24 nutzbare Ampèrestunden, gleichfalls pro kg Platten.

[1]) 2 positive und 2 negative.

MEISTERKURSE FÜR GALVANOTECHNIKER IM GEWERBEFÖRDERUNGSDIENST DES K. K. HANDELSMINISTERIUMS IN WIEN.

Von *Dr. Heinrich Paweck.*

Die Galvanotechnik ist derjenige Zweig der praktischen Elektrochemie, welcher am frühesten im gewerblichen Leben infolge seiner raschen Entwicklung vielseitige Anwendung fand.

Insbesondere boten die Erfindung der Galvanoplastik durch Jacobi und gleichzeitig unabhängig von ihm durch Spencer im Jahre 1837 und die Arbeiten de Ruolz', welcher im Jahre 1841 in einer Denkschrift seine galvanotechnischen Methoden ausführlich beschrieb, die mächtigste Anregung. Bald darauf wurde die Fabrik von Christofle in Paris und die der Gebrüder Elkington in Birmingham gegründet; seither nahm das Gewerbe des Galvanoplastikers und Galvaniseurs raschen Aufschwung, und aus der alten Schule ragt namentlich Roseleur mit seinen tüchtigen Leistungen auf diesem Gebiete hervor.

Die neue Erwerbsquelle beschäftigte gar bald viele Kleinbetriebe, namentlich in Frankreich, Deutschland und Oesterreich, und ebenso wuchs auch die Zahl derjenigen, welche, mit der notdürftigsten Einrichtung ausgestattet, mit einer galvanischen Batterie und einer Porzellanschale oder einem grösseren Galvanisiertrog primitiv ihr Handwerk betrieben.

Die Vervollkommnungen der Elektrotechnik bürgerten sich nur langsam in den kleinen Werkstatten ein, sodass heute noch manche Galvaniseure anzutreffen sind, welche Messinstrumente, Widerstände und Dynamomaschinen für ihre Zwecke entbehrlich halten, ganz besonders aber blieb das galvanotechnische Gewerbe von den Fortschritten der Elektrochemie so ziemlich unberührt. Die althergewohnten, empirisch ermittelten, im allgemeinen vorzüglichen Badrecepte befriedigten genugsam, und gerade deshalb übersah man die Vorteile, welche die moderne Elektrochemie in nutzbringender Verwertung der Galvanotechnik entgegenbringt.

Aber auch der Galvanotechniker musste die Erfahrung machen, dass Stillstand Rückschritt bedeutet. Ueberblickt man das galvanotechnische Arbeitsfeld, den gegenwärtigen Stand des Erreichten und die Stellung im Rahmen der gesamten Industrie, so fällt uns gerade jetzt ein markanter Wendepunkt sowohl in den wirtschaftlichen Verhältnissen, sowie auch in der praktischen Thätigkeit in die Augen. Die steigenden Bedürfnisse des Alltagslebens, der allgemeine Aufschwung industrieller Unternehmungen, die immer vollkommenere Ausbildung der Fabriksanlagen, die Zusammenziehung verschiedener gewerblicher Betriebe zu einheitlich schaffenden, vielgegliederten, selbständig auftretenden Grossbetriehen bedingen heute das Verlassen des empirischen Bodens, auf dem bisher die Galvanotechnik so sicher festgewurzelt stand; frische Kräfte treiben bereits in dem alten Stamme, und das Gesetz der Anpassung an die Umgebung wirkt auch hier vorteilhaft auf die notwendige Entwicklung eines der ältesten Industriezweige.

Dem kleinen, selbständig arbeitenden Gewerbetreibenden, Elektroplattierer und Galvaniseur sind die Gesetze der Elektrotechnik und Elektrochemie noch immer so gut wie fremd; manuelle Geschicklichkeit und hart erworbene, empirische Kenntnisse leiten ihn allein bei der Ausübung seines Berufes.

In einer Zeit, wo der Konkurrenzkampf den Kleingewerbetreibenden so unbarmherzig drückt, immer schwierigere, technische Aufgaben an ihn herantreten, ist vor allem die exakte Schulung, die theoretische und praktische Fortbildung mit Zugrundelegung aller durch die Fortschritte der Wissenschaft und Praxis gegebenen Behelfe die beste Förderung in seinem Wirkungskreise.

Von diesem Gesichtspunkte ging Sektionschef Dr. W. Exner aus, als er mit dem ihm eigenen Blicke für die Gewerbeförderung die praktische Bedeutung einer rationellen Ausbildung des Galvanotechnikers erkannte und die Schaffung von Meisterkursen auch für diesen gewerblichen Zweig anregte. Das k. k. **Handelsministerium** in **Wien** hat infolgedessen vor zwei Jahren den im Gewerbeförderungsdienste bereits bestehenden Meisterkursen für andere Gewerbe, solche für Galvanotechniker angegliedert und Sektionschef Dr. W. **Exner** und Baurat L. **Ekhard** haben mit grösstem Eifer die diesbezüglichen Arbeiten in Angriff genommen. Diese Kurse bezweckeu nicht nur die Förderung des eigentlichen Galvaniseurgewerbes, sondern auch die Schaffung[1]) neuer Erwerbszweige in verschiedenen Gewerben, welche die Galvanotechnik als Hilfsmittel zur Herstellung und Vollendung eines Teiles ihrer Waren verwenden, so der Bronzearbeiter, Chinasilberwarenerzeuger, Gelbgiesser, Erzeuger chirurgischer Instrumente, Fahrradfabrikanten, Gürtler, Schriftgiesser und vieler anderer.

Durch diese Kurse sollen **Gewerbetreibende, die schon erwerbsthätig sind**, mit der neuzeitlichen Technik in gewerblichen Klein- und Mittelbetrieben vertraut gemacht und den Frequentanten Gelegenheit geboten werden, sowohl die theoretischen Grundlagen der Elektroplattierung und Galvanoplastik in **leicht verständlicher Form** kennen zu lernen, als auch in der Werkstätte praktisch darnach zu arbeiten.

Es wurde mir nun die Zusammenstellung und Ausarbeitung des Lehrstoffes, da kein Vorbild für solche Kurse in dem geplanten ausgedehnten Massstabe vorlag, sowie die Durchführung dieser Kurse als Leiter derselben übertragen. Der Lehrstoff musste derart gewählt werden, dass er sich den Bedürfnissen der Praxis innig anschmiegt.

Die selbständige, erfolgreiche und gewinnbringende galvanotechnische Arbeit setzt zunächst gründliche Kenntnis der bei dem Gewerbe in Gebrauch stehenden Materialien, insbesondere der Chemikalien voraus; die verständnislose Vornahme chemischer Prozesse nach vorgeschriebenen Recepten ist wohl wenig geeignet, allen gewerblichen Anforderungen zu entsprechen und über die Stufe primitiven Schaffens hinwegzuführen. Die Kenntnis der chemischen Gesetze fördert die chemische Arbeit, an Stelle des Tastens und Probierens, der Empirie, tritt zielbewusste Thätigkeit; es ist deswegen noch lange nicht das umfangreiche Studium des fachlich ausgebildeten Chemikers für diesen Zweck von nöten; der Unterricht hat sich nur innerhalb jener bestimmt gezogenen Grenze zu bewegen, welche den Galvanotechniker befähigt, das, was er thut, auch zu verstehen, seine Arbeitsmethoden eventuell als findiger Kopf zu vervollkommnen, in seiner Fachlitteratur sich weiteren Rat zu holen und die Fortschritte zu verfolgen.

Denselben Vorteil verschafft das Studium der elektrotechnischen Gesetze und Apparaturen, die Erlernung und Beurteilung der

[1]) Bericht des k. k. Handelsministeriums über die Förderung des Kleingewerbes im Jahre 1900. Erstattet im Auftrage des k. k. Handelsministers Guido Freiherrn von Call, Wien, 1901. k. k. Hof- und Staatsdruckerei

notwendigen rationellen Einrichtung der Werkstätte, sie tadellos in Stand zu halten, vorkommende Störungen aufzufinden und zu beheben, den Betrieb selbständig und mit Verständnis zu führen.

Die modernen Anschauungen der Elektrolyse gestatten den Einblick in den Vorgang elektrochemischer Prozesse, so dass dem Galvanotechniker nicht mehr fremd sein darf, was im Elektrolysiertrog während des Stromdurchganges stattfindet.

Die Chemikalienkunde, Elektrotechnik und Elektrolyse sind die Grundpfeiler des Lehrplanes, so dass die eigentliche fachliche Ausbildung in der Elektroplattierung und Galvanoplastik mit Leichtigkeit anschliessend bewältigt werden kann. Die an den Elektroden und im Elektrolyt stattfindenden Reaktionen in den speziellen galvanischen Bädern und die Konsequenzen, welche daraus zu ziehen sind, können nun eingehend besprochen werden, und damit ist die zu jeder Zeit mögliche Kontrollierung des Bades, die Korrektur vorkommender Unregelmässigkeiten im Betrieb und die Vermeidung schlechter Arbeit gegeben.

Die Vorträge über Vor- und Vollendungsarbeiten sollen die besondere Aufmerksamkeit auf alle jene Umstände und Hilfsmittel lenken, welche strikte berücksichtigt und angewendet werden müssen, um eine tadellose Galvanisierung zu erreichen und um je nach den Verhältnissen der Ware besondere Effekte zu verleihen.

Ferner ist in der Gewerbehygiene auf die Gefahren hinzuweisen, welchen der Galvanotechniker bei der Ausübung seines Berufes ausgesetzt ist, wie er sich schützen kann und bei eingetretenen Unglücksfällen vorzugehen hat.

Als wichtigster Abschluss erscheint die genaue Festsetzung des Arbeitswertes. Der blosse approximative Kostenüberschlag ist zu verwerfen, denn die Unter- und Ueberschätzung bringt dem Geschäfte nur Schaden. Die Kalkulation soll nach bestimmten Grundsätzen erfolgen und der Arbeit thatsächlich entsprechen.

Diese Ueberlegungen dienten als Richtschnur bei der Aufstellung und Ausarbeitung des folgenden Lehrplanes, der sich bei der Durchführung der Kurse glänzend bewährte; manches Schlagwort des Programmes mag als zu weitgehend erscheinen, wenn man sich die verschiedenartige Vorbildung und Auffassungsgabe der Frequentanten vor Augen hält. Allein der Vortrag in einfacher, bestimmter, allgemein verständlicher Form überwindet alles, ohne dass dabei der wissenschaftliche Boden verlassen und jene Popularität herangezogen werden muss, die nur oberflächlich das ganze Gebiet durchstreift und dem Praktiker gerade das verschweigt, was er erfahren will und sucht.

Lehrplan.

Chemikalienkunde. Chemische Grundbegriffe. Besprechung der wichtigsten anorganischen und organischen Stoffe, soweit sie in der Galvanotechnik Anwendung finden. Metalllegierungen. Prüfung der Chemikalien und Reagenzien auf Reinheit. Wiedergewinnung des Goldes und Silbers aus Lösungen.

Elektrotechnik. Wesen des elektrischen Stromes, seine Wirkungen in und ausserhalb der Strombahn. Stromstärke, elektromotorische Kraft, Spannung, Widerstand, Ohm'sches Gesetz, technische elektrische Masse, Arbeit, Effekt, mechanisches Wärmeäquivalent. Messinstrumente, elektrisches Messen.

Elektrische Stromerzeugung: galvanische Elemente, Akkumulatoren, Thermosäule, dynamo-elektrische Maschinen, elektrische Motoren. Bei allen elektrischen Generatoren werden die Konstruktion, die Schaltungsweisen, Berechnung der Arbeitsleistung, der Kostenpunkt, Montierung und Wartung besprochen; im besonderen bei der Dynamomaschine (Prinzip derselben, Trommelanker, Gramm'scher Ring, Hauptschluss-, Nebenschluss- und Compoundmaschine, Besprechung der einzelnen Bestandteile); Wechselstrom, Drehstrom, Kraftübertragung, Transformatoren.

Elektrische Leitung: Dimensionierung und Montage.

Elektrische Beleuchtung: Bogen- und Glühlichtlampentypen, Schaltung, Schalt- und Schmelzvorrichtungen, Beleuchtungskörper.

Sicherheitsvorschriften für elektrische Starkstromanlagen.

Elektrolyse. Vorgang der Stromleitung in wasserigen Metallsalzlösungen; technische Ausdrücke, Ionentheorie, Faraday's Gesetze; elektrochemisches Aequivalent, Niederschlagsgewicht von Metallen, Stromausbeute, Streuung; Allgemeines über die Strom-Verhältnisse in galvanischen Bädern, Schaltung und Regulierung.

Kalkulation. Berechnung der Niederschlagszeit, der Niederschlagsstärke und der Stromintensität; Kalkulationsprinzipien und Durchführung von Beispielen für die Kalkulation pro Arbeitsobjekt, pro Flächeneinheit und pro Gewichtseinheit. Bestimmung der Niederschlagsschichte mit Hilfe der Wage.

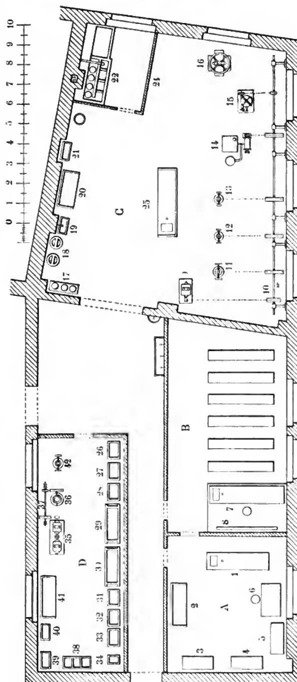


Fig. 102.

Gewerbehygiene. Verhutung und Behandlung der Vergiftungen, Gegengifte, Gesundheitsregeln für die in den galvanischen Werkstätten beschäftigten Arbeiter.

Vor- und Vollendungs-Arbeiten fur Elektroplatticrung und Galvanoplastik. Ausführliche Behandlung der Dekapierungsarten, wie sie bei den verschiedenen Metallobjekten zur Anwendung gelangen; Reinigung mit dem Sandstrahlgebläse; das Kratzen mit der Hand oder mit der Maschine; Polieren; Polierwerkzeuge, Poliermaschinen; Schleifen, Schleifmaschinen; Mattieren, Aussparen; Oxydieren, Niellieren, elektrische Gravierung, Lackieren (Vernieren) der Metalle.

Elektroplattieren. Allgemeines über die Bereitung und Instandhaltung der galvanischen Bäder; Verkupfern, Vermessingen, Bronzieren, Vernickeln, Versilbern, Vergolden, Verzinken, Verzinnern, Verstahlen etc.

Bei der Besprechung der einzelnen Elektroplattiermethoden werden stets die Einflüsse der Konzentration des Bades, der Temperatur, der Stromdichte, der Anordnung der Ware, der Natur der zu plattierenden Metalle, ferner das Auffinden und die Korrektur vorkommender Fehler erörtert.

Galvanoplastik. Erläuterung der Kupferplastik; Anfertigung der Formen; verschiedene Formmassen; graphitieren, Graphitiermaschine; Kupferplastikbad, Zellenapparat, Kupferschnellplastik; Silber-, Gold-, Eisen- und Nickelplastik, Herstellung von Druckstöcken.

Die Lehrgegenstande: Chemikalienkunde, Elektrotechnik, Elektrolyse und Kalkulation sind mit Uebungen verbunden, in welchen Gelegenheit geboten wird, die Prüfung der Chemikalien auf ihre Reinheit, die elektrischen Messungen, die Vorgänge bei der Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen, Uebungsbeispiele in der Kalkulation u. a. praktisch durchzuführen; die Vorträge werden durch Experimente und Demonstrationen unterstützt.

Ausserdem sollen Exkursionen zu mustergiltig eingerichteten galvanotechnischen Werkstätten Wiens ausgeführt werden.

An den vormittägigen Vorträgen und Uebungen (von 8–12 Uhr) schliessen sich in den nachmittägigen Stunden (von 2—6 Uhr) die praktischen Arbeiten in den Werkstatten an.

Dieselben bestehen in der ersten Woche in Vorarbeiten: Schleifen, Polieren, Entfetten, Beizen, Gelbbrennen etc.; in der zweiten bis halben fünften Woche werden Gegenstände von verschiedenstem Metall und wechselnder Form elektroplattiert, wobei die Vor- und Vollendungsarbeiten wiederholt werden. Als Material werden z. B. verwendet: Kleineisenwaren, Nagel, Ketten, Huthaken, Nadeln, Sabel, Fahrradbestandteile, Zinklampenkörper, Britanniawaren, Tafelaufsätze, Essbestecke, Aschenschalen etc.; überhaupt die mannigfaltigsten Nutz-, Zier- und Kunstgegenstande; in der anderen halben fünften Woche: Galvanoplastik und in der sechsten Woche Clichéerzeugung.

Die vormittägigen Votrräge werden vom Leiter der Kurse gehalten, die Werkstättenarbeiten obliegen einem praktischen Fachmanne, und die Clichéerzeugung lehrt ein Faktor der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.

Ausserdem besteht als Mitwirkung an der Leitung der Meisterkurse noch ein Fachkomitee, welchem hervorragende Vertreter des Gewerbes angehören, und welche den Zusammenhang der Kurse mit dem Gewerbe aufrecht erhalten helfen.

Die nachstehend beschriebenen Unterrichtsräume und Werkstätten nehmen eine Grundfläche von 327 Quadratmeter ein. Bei ihrer Einrichtung wurde auch ein besonderes Augenmerk auf die Anordnung gewerbehygienischer Vorkehrungen gerichtet.

Räume für den theoretischen Unterricht.

A. Laboratorium für den Leiter der Kurse: zwei grosse Laboratoriumstische (Fig. 102, 1 und 2) mit Gas-, Wasser- und Elektrizitätsleitung; zwei Kasten (3 und 4) für die Aufbewahrung der Chemikalien und Geratschaften, ein Bibliothekschrank (5) und ein Schreibtisch (6).

B. Vortragssaal: ein grosser Experimentiertisch (7) mit Gas-, Wasser- und Elektrizitätsleitung und eine Tafel (8) mit Soffittenglühlichtbeleuchtung. An der Decke des Saales sind zwei elektrische Bogenlampen angebracht.

Räume für den praktischen Unterricht[1]).

C. Raum für die Vor- und Vollendungsarbeiten (Fig. 102 und Abbildungen 103 u. 104): ein 10 PS. Gleichstrommotor (9) betreibt die Transmission (10), von welcher die Riemen zu einer grossen Poliermaschine (11) und zwei kleinen Poliermaschinen (12 und 13), sowie zu dem Sandstrahlgebläse (14) und zur Graphitiermaschine (15) führen. Die Spindelpresse (16) ist für die Clichéerzeugung bestimmt. Für die Decapierung mit Natronlauge dienen ein Gasofen (17) mit drei eisernen

[1]) Die Werkstättenanlage wurde von der Firma W. Pfanhauser-Wien in mustergiltiger Ausführung hergestellt.



Fig. 103.

Töpfen, für jene mit Wienerkalk die zwei Putzwannen (18) und ein mit Bleiblech ausgeschlagener Spültisch mit Wasserbrause (19); daneben ist ein Manipulationstisch (20) und ein grosser eisenverzinkter Trockenschrank mit Gasheizung (21) aufgestellt; ferner für die Gelbbrennerei ein aus Mauerwerk aufgeführtes, abgeteiltes, innen zementiertes Bassin (22), in welchem grosse Steinzeugtöpfe für die Schwefelsäurebeize, Vorbrenne, Glanzbrenne und Mattbrenne stehen und von Wasser umspült werden. Darüber ist für den Abzug der Gase im Kamin (23) ein Dunstauffangdach angebracht; ausserdem ist noch zum besonderen Schutze für den übrigen Raum C ein Holzverschlag um die Gelbbrenne angebracht (24). In der Mitte der Werkstätte steht ein grosser Manipulationstisch (25).

Zwei elektrische Bogenlampen dienen zur allgemeinen Beleuchtung dieses Werk-

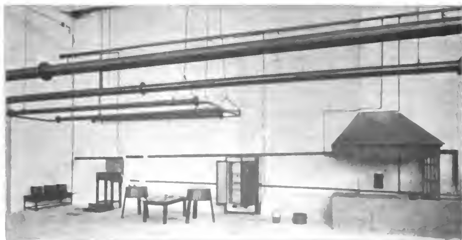


Fig. 104.

stättenraumes, bei den einzelnen Maschinen sind noch speziell elektrische Glühlampen angeordnet.

D. Raum für die Elektroplattierung und Galvanoplastik (Fig. 102 und Abbildungen 105 und 106).

An der einen Längswand gegenüber den Fenstern stehen der Reihe nach folgende Bäder:

Starkversilberungsbad (100 l à 25 g Feinsilber), Steinzeugwanne (26),

Kupferplastikbad, Steinzeugwanne, 100 l (27),

Schnellplastikbad, Steinzeugwanne, 100 l (28),

Zinkbad, Holzwanne, 500 l (29),

Nickelbad für Eisen, Messing, Kupfer etc., Holzwanne, 500 l (30),

Nickelbad für Zink, Steinzeugwanne, 100 l (31),

Messingbad für alle Metalle, 100 l (32),

Kupferbad für alle Metalle, 100 l (33),

Warmgoldbad, Eisenemaillewanne mit Gasheizung (50 l à 1,5 g Chlorgold).

Jedem Bade ist ein Stromregulator und ein Volt- und Ampèremesser beigegeben, welche Apparate an der Wand montiert sind. Der für die galvanotechnischen Arbeiten nötige Strom wird von einem Aggregat (35) geliefert, das aus einer Gleichstromdynamo für eine Leistung von 250 Ampère bei 4 Volt direkt gekuppelt mit einem Gleichstrommotor für 110 Volt besteht. Der Strom wird von einem Schaltbrett zu einem längs der Bäderwand geführten Schienenpaare geleitet, von welchem die Stromabzweigungen zu den einzelnen Bädern in Parallelschaltung angeordnet sind. Für die lebhafte Bewegung der Lösung des Schnellplastikbades ist in dasselbe auf den Boden ein schlangenartig gewundenes, der ganzen Länge nach mit Löchern versehenes Bleirohr eingesetzt, durch welches von einem Kompressor (36), der seinen Antrieb vom Aggregat mit Hilfe eines Vorgeleges (37) erhalt, Luft gedrückt wird. Zur genauen Regulierung des Niederschlag-Gewichtes ist dem Silberbade eine in der Zeichnung nicht ersichtlich gemachte, voltametrische Wage beigegeben, welcher das Prinzip des bekannten Kupfervoltameters zu Grunde liegt. Die den Bädern entnommene Ware wird zuerst in der hölzernen Spülwanne (38) mit reinem, kalten Wasser, dann in der kupfernen Warmwasserwanne (39) gewaschen und in der mit Sägespähnen gefüllten Doppelwanne aus Zinkblech (40) getrocknet. Die Warmhaltung derselben erfolgt durch das heisse Wasser, welches von dem Wasserbade (39) zwischen die Doppelwände der Trockenwanne (40) geleitet wird und durch ein im Boden angebrachtes Rohr abfliessen kann. Vor den Fenstern ist ein Manipulationstisch (41) und eine Kratzmaschine mit Fussbetrieb (42) aufgestellt.

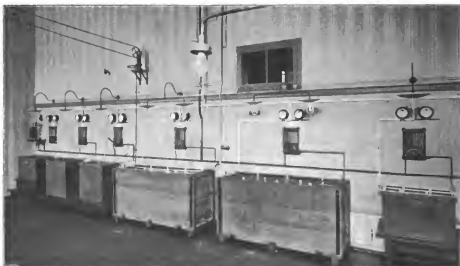


Fig. 105.

Der Raum wird mit elektrischen Glühlampen und ausserdem jedes einzelne Bad besonders beleuchtet.

Für die Vorlesungsversuche und das Privatlaboratorium ist besonders noch ausser einem transportablen Schaltbrett mit Mess-



Fig. 106.

instrumenten und Widerstandsrahmen eine Akkumulatorenbatterie (System Tudor), aus vier Zellen bestehend, vorhanden, wovon jede eine Kapazität von 90 Ampèrestunden besitzt und einen maximalen Entladestrom von 30 Ampère liefert. Die Batterie ist auf einem eigens konstruierten Wagen mit drei kleinen massiven eisernen Rädern mit einem Schaltbrettchen angeordnet und kann auf diese Art leicht in alle Raume transportiert werden.

Der in den bereits abgehaltenen Kursen erzielte Erfolg war äusserst zufriedenstellend, mehr, als von einem Anfangswerk selbst bei Ueberwindung mancherlei sich stets einstellender Schwierigkeiten erwartet werden konnte. Dabei erwies sich die Art der Werkstätteneinrichtung und der Umfang derselben vollkommen zweckentsprechend, ebenso die eingeschlagene Richtung im Lehrplane und die Vortragsform als ausserst zutreffend. Die Frequentanten suchten im steten Verkehre mit den Lehrern durch weitergehende Spezialfragen die ihnen so erwunschte, gebotene Gelegenheit möglichst auszunützen und bekundeten ein uberraschendes Verstandnis und hervorragendes Interesse, insbesondere fur die ihnen gänzlich neuen theoretischen Fragen, sodass sogar eine Kursverlängerung erbeten wurde.

Diese neue Aktion der Gewerbeforderung hat sich somit schon wahrend der kurzen Zeit ihres Bestandes aufs beste bewahrt und entspricht einem starken Bedurfnisse des gegenwartig so arg bedrohten Kleingewerbes.

DIE ELEKTRISCHEN TAYLOR-ÖFEN IN PENN YAN, N. Y.

Von *F. C. Perkins.*

Eine der bedeutendsten Anwendungen des elektrischen Stromes auf elektrochemische Arbeiten ist die Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen. Dieser Prozess ist von Herrn Edward R. Taylor ausgebildet worden, und augenblicklich arbeitet danach eine grosse Fabrik zu Penn Yan im Staate New York. Das von der »Taylor Chemical Company« erbaute Maschinenhaus bezieht aus der verfügbaren Wasserkraft eine Kapazität von 1000 Pferdekräften im Höchstbetrage; auch ist eine Hülfs-Dampfanlage zur Reserve vorgesehen. Zur Lieferung des nötigen Stromes für die elektrischen Oefen sind zwei Stanley'sche Alternatoren installiert worden, zu je 330 Kilowatt Kapazität. Diese Maschinen liefern den nötigen Strom zu einem Potential von 60 Volt; der Strom wird durch Feld- und Erregerrheostaten reguliert, ohne dass irgend welche Transformatoren zur Anwendung kämen, da der Strom direkt aus den Generatoren benutzt wird. Die Zweiphasengeneratoren sind im Maschinenhause aufgestellt; eine an die Welle des Generators gekuppelte mehrpolige Erregerdynamomaschine wird zur Stromerzeugung benutzt. Die den Alternator treibenden Räder wurden von den Dayton Globe'schen Eisenwerken gebaut; die Ausrüstungsteile sollen die grössten einzelnen Maschinenteile sein, die jemals von diesem Werk aus verschifft worden sind.

Diese neuamerikanischen Turbinenräder wiegen im ganzen etwa 80000 (am.) Pfund und bestehen aus zwei Paar Turbinenrädern, die je 22 Zoll Durchmesser haben und horizontal auf einer Welle montiert sind. Das Gerinne misst 9 Fuss 6 Zoll im Durchmesser, ist 36 Fuss lang und besteht aus auf Stahlbalken montierten Stahlplatten. Diese Räder entwickeln bei einem nutzbaren Gefälle von 33 Fuss 637,6 Pferdekräfte und sind mit dem Wellengetriebe des Alternators direkt verbunden.

Der Ofen produziert augenblicklich 8000 Pfund täglich, wenngleich seine Maximalkapazität fast dreimal so gross ist, wenn die Zufuhr von elektrischer Energie in erforderlicher Weise erhöht wird. Der Ofen wird durch einen zweiphasigen Strom von 4000 Amp. gespeist, bei Verwendung einer Klemmspannung von 60 Volt, die jedoch während des Prozesses nach Belieben reguliert werden kann.

Beigefügte Zeichnungen stellen die Pläne für die verschiedenen von Taylor entworfenen Oefen für elektrische Herstellung von Schwefelkohlenstoff dar. Folgende Stelle aus einer Arbeit von Herrn Taylor über »Die Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen«, die bei der Versammlung

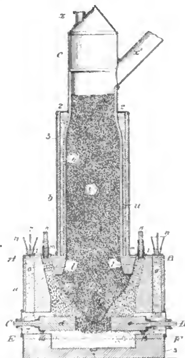


Fig. 106.

der Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft zu Philadelphia vorgetragen wurde, dürfte in Verbindung mit der Beschreibung dieser neuen industriellen Anlage von Interesse sein:

»Etwa zwanzig Jahre lang habe ich mich mit der Herstellung von Schwefelkohlenstoff beschäftigt, und da ich mit den Unannehmlichkeiten früherer Methoden durchaus bekannt war, wandte ich vor mehr als zwanzig Jahren meine Aufmerksamkeit einer eventuellen elektrischen Methode zu, als dem

zweckentsprechendsten Mittel, um die Produktion auf eine bessere Basis zu stellen. Infolge dieser Unannehmlichkeiten haben wenigstens sechs verschiedene Firmen im Lande aus Unzufriedenheit die Fabrikation aufgegeben, und ich hatte dasselbe gethan,

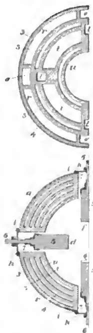


Fig. 108 und 109.

wenn es mir nicht unmöglich gewesen wäre, auf diesen Fabrikationszweig zu verzichten, so dass ich mit allen Kräften mich auf die Ausarbeitung eines neuen Verfahrens verlegte und jahrelang diese Frage aufs Sorgfältigste untersuchte.«

»Bei meinem Verbrennungswärmeverfahren müssen Kohle und Schwefel, die Reaktionsmaterialien, von der Verbrennungskammer ferngehalten werden, wenn das gewünschte Produkt nicht zu anderen Substanzen oxydiert werden soll. Diese Trennung wurde in Retorten aus feuerfestem Thon oder Eisen bewirkt, die von aussen erhitzt wurden, wobei für Entfernen und Kondensieren des Produktes in geeigneter Weise gesorgt wurde. Thonretorten sind dauerhafter als solche aus Eisen, müssen jedoch dicker sein; und da sie die Wärme schlechter leiten, wird ihre grössere Dauerhaftigkeit durch mancherlei Nachteile aufgewogen. Bei beiden wird jedoch nur ein kleiner Bruchteil der durch Verbrennung entwickelten Wärme zur Verbindung von Kohle mit Schwefel verwandt, ein Vorgang, der bekanntlich unter Aufnahme von Wärme vor sich geht. Ueberdies müssen diese Retorten von verhältnismässig geringem Umfange sein, wenn sie bei der Ausführung des Prozesses wirksam sein sollen, und das Gebäude, in dem sie aufgestellt sind, wird ein wahrer Ofen mit einer Atmosphäre, die den Aufenthalt nicht gerade zu einem behaglichen gestaltet.«

»Um allen diesen unangenehmen Umständen abzuhelfen, und auch um die Wärme im Inneren dort hinzuführen, wo sie zur Ausführung der Arbeit verlangt wird, dachte ich schon frühzeitig an den elektrischen Prozess. Derselbe hat sich in der Praxis als so sauber, zweckmässig und angenehm erwiesen, wie meine kühnsten Hoffnungen mich

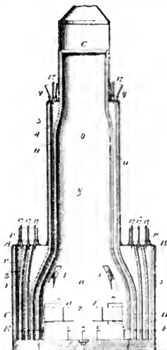


Fig. 110.

es je erwarten liessen. Der erste Ofen zu diesem Zwecke war aussen von einem Eisenmantel umgeben, in dem der Schwefel durch die von dem inneren Metallkasten des Ofens ausgestrahlte Wärme geschmolzen und durch

ein Ventil in geschmolzenem Zustande in den eigentlichen Ofen eingelassen wurde. Dieses Verfahren erwies sich als unzweckmässig und unbefriedigend, weswegen Vorkehrungen getroffen wurden, um die Metallwände durch solche aus Mauerwerk zu ersetzen und um den Schwefel direkt in kaltem Zustande in den Ofen einzuführen, so dass das Innere so vollständig umgeben war, dass der Schwefel, so zu sagen, eine Decke bildet, die beim Schmelzen die absorbierte Wärme nach dem Ofen zurücktreibt. Dieses Verfahren ist so wirksam, dass, je grösser die Produktion, um so kühler die Aussenseite des Ofens ist und um so vollständiger die im Innern erzeugte Wärme zu der Darstellung von Schwefelkohlenstoff ausgenutzt wird.«

»In dem Gebäude, woselbst der Ofen aufgestellt ist, hat man weder von unangenehmen Gasen noch von anderen auch nur irgendwie störenden Umständen zu leiden; dasselbe bietet jederzeit einen in

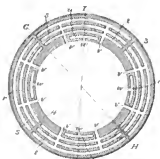


Fig. 111.

jeder Hinsicht angenehmen Aufenthalt. Eventuell können darin auch noch andere Betriebe mit bestem Erfolge ausgeführt werden. Die Lebensdauer der Elektroden fand von Anfang an meine besondere Beachtung; ich traf Vorkehrungen, dass dieselben beständig in selbstthätiger Weise mit zerbrochenen Kohlenstäben versehen wurden, welche den Elektroden eine bedeutende Berührungsfläche geben, gegen die sie anliegen und von der aus die Kohlenstücke nach dem Inneren des Ofens hin spitz zulaufen, so dass der grössere Widerstand die elektrische Energie gerade dort, wo sie für wirksame Arbeit erforderlich ist, in Wärme verwandelt. Der Schwefel steigt auf dem Boden des Ofens an, und seine Höhe wird in der Weise reguliert, dass je nach Bedarf in die umgebenden Kammern kalter Schwefel eingeführt wird, und da dieser ein Nichtleiter der Elektrizität ist, wird er zu einem wichtigen Faktor für die Regulierung des den Ofen durchströmenden Stromes. Bei regelmässiger Zuführung von Elektrizität und nötigem Material in den Ofen ist die Bequemlichkeit und Vorzüglichkeit des Betriebes ganz unübertrefflich; der Ofen funktioniert viele Monate hindurch in fortdauernd kontinuierlicher Weise.«

Man hat festgestellt, dass der Kohlenverbrauch sehr gering ist; die Oberfläche einer jeden Kohle beträgt etwa 30 Quadratzoll und ihre Länge etwa 4 Fuss, so dass die Grösse der Kohlen für genügende Leitfähigkeit sorgt.

Der erste von Herrn Taylor entworfene elektrische Ofen wurde Dezember 901 patentiert; derselbe ist dazu bestimmt, mineralische Substanzen zu reduzieren und mit Hülfe von Elektrizität chemische Reaktionen und Umwandlungen hervorzurufen, welche Wärme erfordern. Die von ihm angegebenen

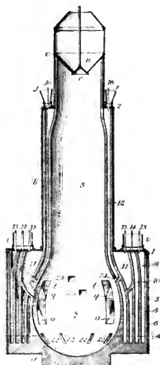


Fig. 112.

leitenden Momente waren: Schutz der Elektroden gegen übermässige Abnutzung, Regulierung der elektrischen Arbeit innerhalb des Ofens und ebenso auch Möglichkeit der Verwendung von Gleichstrom-Elektrolyse, wenn solche wünschenswert ist. In Verbindung mit Widerstandsheizung und Lichtbogen ist dafür gesorgt, dass Ausströmen von Elektrizität verhindert wird, so dass der Maximalwert des Heiz- oder elektrochemischen Effektes des Stromes erzielt wird und die elektrischen Leiter zugleich kühl erhalten werden; die Wärme, die sonst durch Ausstrahlung verloren gehen würde, wird aufgefangen und in den Ofen zurückgeführt. Die Anlage vermeidet auch die Abkühlung des höher erhitzten inneren Teiles des Ofens durch plötzliches Einführen von kaltem Material, wodurch die Kontinuität des Verfahrens gesichert ist.

Auf den beigefügten Zeichnungen sind die Oefen von 1901 (Fig. 110 und 111) und 1902 (Fig. 106, 108, 109) beide von der stehenden oder Kastenform; die Grundfläche des jetzt in Penn Yan benutzten Ofens (Fig. 106) ist mit a, der Körper mit b, und die Kuppel mit c bezeichnet; derselbe besteht aus einer eisernen Kammer, die allen gemeinsam ist, und aus einer in Kammern geteilten feuerfesten Verkleidung aus Chamotteziegeln, die sich nach oben bis zur erforderlichen Höhe über der Oberseite des Körpers ausdehnt. Die Elektroden sind paarweise in d und e und in f und g dargestellt (Fig. 106 und 109); jede einzelne besteht aus einem Hauptteil und aus einem leitenden Stabe, die beide in einer Seitenöffnung in der Ofenmauer an einer metallischen Verschlussplatte h sitzen, die ihrerseits an dem Metallrahmen i befestigt ist. Jede Verschlussplatte ist mit einer Stopfbüchse versehen; Büchse und Platte haben Oeffnungen, die gerade so gross sind, dass die Leitungsstäbe mit einem Isoliermaterial umgeben werden können, so dass dieselben gegen Ausströmen der Elektrizität isoliert sind.

Bei dieser ersten Ofenform, mit der augenblicklich gearbeitet wird, bedeckt eine Schicht aus Asbest oder einem anderen Isoliermaterial die ganze Innenfläche einer jeden Verschlussplatte h; dieselbe erstreckt sich über den Raum zwischen denselben und den Rahmen i, isoliert auf diese Weise die Platten von den Rahmen und trennt alle Substanzen ab, die vom Inneren des Ofens aus auf die Platte zurückwirken könnten. Wenn Elektroden und Schlussplatten eingesetzt sind, werden die Hülsen der Stopfbüchsen mit Asbest verkleidet und darauf festgeschraubt; auf diese Weise werden die Leiter dagegen geschützt, dass um sie herum der flüssige oder gasförmige Inhalt des Ofens entweicht und Luft eintritt.

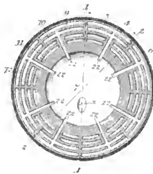


Fig. 113.

Die Anordnung des am 15. August 1902 patentierten verbesserten elektrischen Ofens soll für ununterbrochenen Betrieb geeigneter sein. Bei den Elektroden d, e, f und g des ursprünglichen Ofens wurde die Lebensdauer dadurch verlängert, dass regelmässig auf ihre Enden vermittelst der Schwerkraft Bruchstücke von Leitmaterial aufgeschichtet wurden. Bewegliche Elektroden sind bei einem geschlossenen Ofen von dieser Form für kontinuierlichen Betrieb nicht zweckmässig, da die Stopfbüchsen sicherlich bei einer Substanz wie Schwefelkohlenstoff Störungen verursacht.

Bei dem neuen Taylor'schen elektrischen Ofen (Fig. 112 u. 113) ist eine sich selbst ersetzende Elektrode angebracht, da das neue Material beständig nach unten geht und den Platz des verbrauchten an den Enden der Abnutzungsspitzen einnimmt. Ausserdem wird bei dieser neu entworfenen Form, die die neueste Form eines Ofens darstellt, innerhalb des Ofens der Rückstand an Kohle und Schwefel aus dem Fabrikationsprozess des Schwefelkohlenstoffs geschmolzen und in geschmolzenem Zustande ausgeleert, wenn derselbe sich auf dem Boden der Arbeitskammer des Ofens ansammelt.

In Verbindung mit dem neuen Ofen sind zur Verhinderung oder zum Widerstand gegen den Durchgang des elektrischen Stromes direkt von einer Seite des Ofens nach der anderen, oder zur Beschränkung des Stromes auf die Elektroden an diesem Punkte, Schutzwände q aus nichtleitendem Material, feuerfesten Ziegeln zwischen den Leitungskanälen o und der Mitte des Ofens angebracht; dieselben sind über einander

gelegt, so dass sie die offene Seite eines jeden Leitungskanals überbrücken, vom unteren Ende an, wo der elektrische Leiter an der Hinterseite angebracht ist, bis zum obersten Ende seiner Mündung, wo die Vorderseite des Leitungskanals zurücktritt, damit sie in die Sphäroidalform der Arbeitskammer hineinpasst. Die Elektroden speisen sich selbst, indem sie durch ihre Schwerkraft in den Boden der Arbeitskammer von den Mündungen der Leitungskanäle o hinabsinken und gegen einander rücken; sie sind dann natürlich am dunnsten dort, wo sie zusammenentreffen. Der zur Umwandlung der Elektrizität in Wärme nötige Widerstand wird daher an diesem Punkte geliefert. Die Warmezone des Ofens wird so auf den Boden verlegt. Es ist dafür gesorgt, dass man den Widerstand des Ofens nach Belieben vergrössern oder verkleinern kann, indem man durch die vor den Leitungskanälen angebrachten Oeffnungen leitendes oder nichtleitendes Material hinzugiebt.

Die zur Zeit benutzten Oefen sind 41 Fuss hoch und messen im Durchmesser 16 Fuss; die Gase und Dämpfe treten aus den Oefen durch Röhren etc. heraus, welche mit den Kondensatoren und Trögen verbunden sind, in denen die Schwefelkohlenstoffdämpfe reduziert oder kondensiert werden. Diese Substanz wird in ausgedehntem Masse verwandt, zur Ausrottung von Erdeichhörnchen, Insekten, die aufgespeichertem Getreide schädlich sind, u. s. w.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1902.

Von *Dr. M. Krüger*. (Fortsetzung.)

Die Meinung Ostwald's, dass die grosse Ueberspannung des Wasserstoffs an Quecksilber durch die Oberflächenbeschaffenheit bedingt sei, wird ausser durch die in den vorherigen Abhandlungen gemachten Beobachtungen noch durch direkte Messung widerlegt, wobei die Verfasser als Elektrode flüssiges und festes Quecksilber anwandten. Bei 18° wurde so am Platin 0,745, am Quecksilber 0,346, bei — 85° am Platin 0,430, am Quecksilber 0,123 Volt gemessen. Die bezüglichen Differenzen, welche von den Temperaturänderungen herrühren, sind 0,399 bezw. 0,307 Volt, also zwar nicht genau übereinstimmend, aber doch von nicht bedeutendem Unterschied. — Eine umfangreiche Abhandlung über das elektromotorische Verhalten der unterchlorigen Säure und Chlorsäure veröffentlicht E. Müller[61]). Zu dieser Arbeit macht R. Luther[62]) Bemerkungen theoretischer Art. — Ueber die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd und Bleichlorid veröffentlicht J. F. Sacher[63]) eine Abhandlung, worin er angiebt, dass das Natriumhydroxyd bei Temperaturen zwischen 385° und 563° 2 kathodische Entladungspunkte 1,16, 2,06 Volt für Wasserstoff und Natrium und ebenso 2 anodische Punkte 0,11 und 1,34 Volt für Sauerstoff und Hydroxyl besitzt. Bei Bleichlorid zwischen 575° und 694° wurden 2 Knickpunkte gefunden, von denen der erste durch eine Depolarisationserscheinung infolge Diffusion von Bleidampf zur Anode ist (s. a. Pyroelektrochemie). — Eine einfache Methode, um die kathodische Polarisation resp. die Ueberspannung der H-Entladung an verschiedenen Metallelektroden in verdünnter Schwefelsäure zu messen, hat J. Tafel[64]) angegeben. Dieselbe besteht darin, dass man die Klemmenspannung zwischen einer blanken Platinanode und platinierten Platinkathode bei einer bestimmten Stromstärke misst, dann die Platinkathode durch ein anderes Metall ersetzt und auf dieselbe Stromstärke wieder einstellt. Die Differenz beider ist die Ueberspannung für die Entladung des Wasserstoffs an der neuen Kathode gegenüber Platin. — Das Reduktionspotential einiger Aldehyde hat E. Baur[65]) gemessen. — Nach den Untersuchungen von J. Billitzer[66]) ist Acetylen ein Depolarisator an einer Kathode aus platiniertem Platin. W. Kistiakowsky[67]) hat neue Untersuchungen über die Elektrochemie der Doppelsalze veröffentlicht. Bei der Messung der elektromotorischen Kraft von Ketten Me KaCN MeX | Me fand er, dass dieselben zunehmen, wenn die Zer-

[61], [62]) Zts. f. E. VIII, 425, 601.
[63]) Zts. f. Anorg. Ch. 28, 385.
[64]) Zts. f. E. VIII, 604.
[65]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 3732.
[66]) Monatsch. f. Ch. 23. 199.
[67]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 33. 480.

setzungspotentiale der betreffenden Metallsalze abnehmen. — Die Berechnung des osmotischen Druckes einiger Lösungen aus den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten hat M. T. Godlewski[68]) durchgeführt. — R. v. Hasslinger[69]) stellte Versuche über die Potentialdifferenz in Flammengasen und einigen festen Elektrolyten an. Bei den ersteren wurde in die Flamme eines Teclu-Brenners irgend ein Salz in feinster Zerstäubung eingeblasen und zwei Blättchen verschiedener Metalle (Platin und Eisen) eingehängt. Es zeigt sich, dass sowohl die sauren wie die basischen Bestandteile einen Einfluss üben. Bei vielen Salzen nimmt auffallenderweise das Eisen gegen das Platin positives Potential an, was aber mit der Temperatur sich ändert, indem bei steigender Temperatur die Potentialdifferenz durch o hindurch nach der anderen Seite geht. — Wie A. Hagenbach[70]) gefunden hat, besitzen Platin und Kupfer in Schwefeldioxyddampf eine elektromotorische Kraft von 0,07 Volt, beim kritischen Punkt steigt dieselbe auf 0,116 Volt. Von einer Beobachtung ausgehend, die F. W. Küster bei der Elektrolyse von Polysulfidlösungen gemacht hat, wonach regelmässige Stromschwankungen infolge Abscheidung und Wiederauflösung von Schwefel an der Anode eintritt, hat derselbe Forscher[71]) Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten des Schwefels angestellt. Er teilt hier zunächst Potentialmessungen von Natriumpolysulfidlösungen mit Platin- und Silberelektroden mit, die beweisen, dass die Nernst'sche Formel auch für die Schwefelelektrode gilt.

Von elektrolytischen Untersuchungen allgemeinen theoretischen Interesses sind noch folgende erwähnenswert. C. Christiansen[72]) hat in einer Lösung von Merkuronitrat, bei Verwendung von Quecksilberelektroden, das Auftreten eines von der Spannung unabhängigen Stromes festgestellt, wenn wechselnde Spannungen eingeschaltet wurden. Er nennt diesen von dem Ohm'schen Gesetz unbeeinflussten Strom unipolaren Strom und findet, dass derselbe unabhängig ist von der elektromotorischen Kraft, vom Widerstand, von der Grösse der Oberfläche der Anode, von der Konzentration der Salpetersäure, dagegen abhängig von der Oberfläche der Kathode und der Konzentration an Merkuronitrat. Die Existenz des Ammoniums, die von Leblanc und Coehn wohl zweifellos nachgewiesen ist, stellt O. Ruff[73]) nach seinen Versuchen in Abrede. Er elektrolysierte Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak bei — 95° und erhielt nur Wasserstoff, mit Jodkalium entstand $KaNH_3$, woraus er schliesst, dass im Ammonium eigentlich ein Hydrid des Ammoniaks vorliege. Zur Frage der Existenz des Ammoniums sind noch die Arbeiten von Moissan[74]) von Bedeutung. Moissan findet gleichfalls, dass Ammoniumchlorid, in flüssigem Ammoniak gelöst, am negativen Pol nur Wasserstoff entwickelte. Verbindungen $Ca(NH_3)_4$ und $Li\,NH_3$ ergeben durch Einwirkung von Chlorammonium bei — 80° nicht Ammonium, sondern Ammoniak und Wasserstoff. Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf $Li\,NH_3$ entsteht ebenfalls kein NH_4. — Die Auflockerung und Verstäubung verschiedener Metallkathoden in alkalischer Lösung haben F. Haber und M. Sack[75]) an weiteren Versuchen studiert und konstatiert, dass die Ursache derselben die Bildung von Alkalimetalllegierungen ist. An diese Arbeit schliesst sich eine umfangreiche Abhandlung von F. Haber[76]) über Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung mit Berücksichtigung der Erscheinung der Verstäubung und Auflockerung von Kathoden an. In seiner Abhandlung über elektrolytische Sekundärreaktionen legt J. W. Richards[77]) die Gesichtspunkte dar, nach welchen solche bei der Elektrolyse entstehen und verlaufen. H. Leduc[78]) hat bestimmte Bedingungen für die Bestimmungen des elektrochemischen Aequivalents des Silbers ausgearbeitet und mit denselben eine Genauigkeit von $^1/_{10000}$ erreicht.

Zum Schlusse seien noch folgende Veröffentlichungen angeführt. Das Verhalten von Aldehyden und Ketonen gegen Teslaströme hat H. Kauffmann[79]) einem kritischen Studium, in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten, unterworfen. In einer grösseren Abhandlung von G. Platner[80]) werden die den Elektrochemikern meist nicht geläufigen physikalischen Anschauungen über die Elektrizität klar gelegt. R. Pauli[81]) wendet sich bei der Besprechung einiger Farbenerscheinungen gelöster Moleküle gegen die von

[68]) Bull. de l'Acad. des. Sc. de Cracovie 146—163.
[69]) Monatsh. f. Ch. 22. 907.
[70]) Ann. d. Phys. [4] 8. 568.
[71]) Zts. f. E. VIII. 496.
[72]) Ann. d. Phys. [4] 8. 787.
[73]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 2604.
[74]) Compt. rend. 133. 713, 715, 771.
[75], [76]) Zts. f. E. VIII, 245, 541.
[77]) Diese Zeitschr. IX, 117.
[78]) Compt. rend. 135. 237.
[79]) Ber. d. d. chem. Ges. 35. 473.
[80]) Diese Zeitschr. IX, 55.
[81]) Diese Zeitschr. IX, 1.

anderer Seite geschehene Erklärung durch Dissoziationsvorgänge.

Stromerzeugung.

Von galvanischen Elementen ist wenig Neues und noch weniger Wertvolles zu berichten. Meist handelt es sich bei den vorliegenden Erfindungen darum, durch besonders günstige Anordnung der Elektroden Elemente von grösserer Beständigkeit und Lebensdauer zu erzielen. So ist bei dem galvanischen Element von W. Erny (D. R. P. 127663)[82]) die Kohlenelektrode am Boden und im Deckel des Elements durch geeignete Vorrichtung festgehalten, um Berührung mit der negativen Elektrode zu vermeiden und gleichfalls das Absetzen von Zinksalzschlamm zu vermeiden. Durch eine sehr geschickte Anordnung wird bei dem Element von E. Rosendorff und M. Loewner (D. R. P. 121933)[83]) eine ganz bedeutende Vergrösserung der Oberfläche sowohl der Zink- wie der Kohlenelektrode erreicht. Die positive Elektrode umhüllt V. Ludvigsen (D. R. P. 124785)[84]) mit einem Schillgeflecht, welches sich durch grosse Biegsamkeit, Widerstandsfähigkeit und geringen elektrischen Widerstand auszeichnet. E. Jahr (D. R. P. 124979)[85]) umgiebt die positive Elektrode seiner famosen Erdelemente noch mit einem flüssigen oder breiigen Depolarisator. Als negative Elektrode für Zinkkohlenelemente verwendet W. Erny (D. R. P. 125787)[86]) Zinkamalgam, welches er zwischen zwei Zinkcylinder, von denen der innere aus Zinkgeflecht besteht, einfüllt. H. J. Dercum (D. R. P. 127088)[87]) hat sich ein Verfahren patentieren lassen, wonach der aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure bestehende Depolarisator nach seiner Erschöpfung als Erregerflüssigkeit in den Raum der negativen Elektrode eingefüllt wird. Die Société de l'Étude des Piles électriques benutzt als Depolarisator erhitzte komprimierte Luft, welche in die aus Kupferdrahtgewebe bestehende positive Elektrode geleitet wird[88]). Ein sehr sonderbares regenerierbares Element hat A. Turnikoff und Graf Nesselrode (D. R. P. 122270)[89]) erfunden; der Depolarisator desselben besteht aus einem Gemisch von Grafit und einem Permanganat, welche mit Kaliumchlorat- und Formaldehydlösung getränkt sind. — Die zu den exakten Spannungsmessungen dienenden Normalelemente wurden neuerdings durch genaue Untersuchungen auf ihre Zuverlässigkeit geprüft und vielfach verbessert. Einen kurzen Ueberblick über dieselben und den heute erreichten Grad von Vollkommenheit gab Jäger in seinem Vortrage auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft.[90]) R. Luther besprach vom theoretischen Standpunkte den Einfluss von Beimengungen zum Elektrolyten der Normalelemente, und berichtete über neue Normalelemente, deren elektromotorische Kraft unabhängig von Lösungsmittel ist.[91])

Ueber die Abweichungen der elektromotorischen Kraft von Weston-Elementen infolge der Umwandlung des Kadmiumamalgams verbreitete sich E. Cohen.[92]) Ein neues Kadmium-Normalelement hat H. Tinsley[93]) angegeben. Als positive Elektrode dient ein dünnes amalgamiertes Platinblech, welches von Kadmiumsulfat und Merkurosulfat umgeben ist. Die Konstanz des Elements ist sehr gross, bei stärkerer Stromentnahme sinkt die Spannung infolge Abscheidung von Wasserstoffbläschen; durch Erschütterung kann dieser Fehler wieder beseitigt werden. — Eine sehr praktische Wasserbatterie für die Messungen mit dem Quadrantenelektromotor ist von Leppin und Masche[93a]) konstruiert worden.

Endlos wird allmählich die Zahl der Akkumulatoren-Konstruktionen, die zudem wenig Neues zu Tage fördern. Vielfach dienen zum Festhalten der aktiven Masse immer noch Isolierschichten. Die Anwendung solcher zur Herstellung von Akkumulatoren mit dicht übereinander liegenden Elektroden hat sich P. Marino patentieren lassen (D. R. P. 121340)[94]) Zusatzpatent D.R.P. 122148.[95]) Perret (D. R. P. 120926)[96]) bringt eine plastisch flüssige Akkumulatorenmasse in poröse Gefässe, in welchen sie unter Druck steht, um die Masseteilchen in innige Berührung mit der Stromzuleitung zu halten. Auf eine Sammlerelektrode, bei welcher die wirksame Masse in einem durchlöcherten nichtleitenden Rahmen eingebettet ist, hat E. Topp ein Patent erhalten (D. R. P.

[82]) Diese Zeitschr. IX, 157.
[83]) Diese Zeitschr. VIII, 285.
[84]) Diese Zeitschr. IX, 70.
[85]) Diese Zeitschr. IX, 92.
[86]) Diese Zeitschr. IX, 112.
[87]) Diese Zeitschr. IX, 132.
[88]) The Electrochemist and Metallurgist VIII, 1902. Diese Zeitschr. IX, 91.
[89]) Diese Zeitschr. IX, 20.

[90]) Zts. f. E. VIII, 485.
[91]) Zts. f. E. VIII, 493.
[92]) Zts. f. E. VIII, 643.
[93]) Diese Zeitschr. IX, 16.
[93a]) Diese Zeitschr. IX, 122.
[94]) Diese Zeitschr. VIII, 210.
[95]) Diese Zeitschr. IX, 20.
[96]) Diese Zeitschr. VIII, 209.

117749).[97]) Der elektrische Sammler von W. Cheval und J. Lindemann (D. R. P. 118670)[98]) besteht aus einer grossen Anzahl cylindrischer Elektroden, deren aktive Masse von nicht leitenden porösen Hohlcylindern umgeben ist. Eine sehr merkwürdige Schutzhülle für Sammlerelektroden, welche aus Torffasern durch unvollkommenes Verkohlen mit 40prozentiger Schwefelsäure hergestellt ist, hat sich Ch. P. Kjaer (D. R. P. 122146)[99]) patentieren lassen. Auch Celluloidumhüllungen werden immer wieder für Akkumulatorenelektroden verwendet. C. Bruno hängt dieselben an Ansätzen auf, um durch das Gewicht der Elektrode die Seitenwände der Tasche möglichst gespannt zu halten und so einen guten Kontakt der aktiven Masse mit dem zur Zuleitung dienenden Bleiblech zu erzielen. (D. R. P. 124515.)[100]) Durch Ankitten der Celluloidplatten an den Aussenseiten der Platten erreicht H. T. d'Arnoult (D. R. P. 124517)[101]) die nötige Festigkeit.

Eine Sammlerelektrode mit gitterartig durchbrochenem und von einem Rahmen umschlossenen Masseträger hat F. Vörg konstruiert (D. R. P. 127274).[102]) Zur Herstellung von Akkumulatorenplatten benutzt A. Paetzold (D. R. P. 122884)[103]) eine Paste aus Bleiglätte mit einer Lösung von Catechu und Walrat in Glycerin. R. Knöschke bereitet die Füllmasse aus Bleioxyden mit Bleischwamm, der mit Wasserstoff beladen wurde (D. R. P. 126422).[104]) Eine Sammlerelektrode aus kleinen streifenartigen Teilelektroden bestehend, hat V. Jeanty sich patentieren lassen (D. R. P. 124786).[105]) Die Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke vorm. W. A. Boese stellen Platten in der Weise her, dass gerippte Bleistreifen zuerst mit Bleisuperoxyd überzogen und dann zusammengepresst und ausgewalzt werden. (D. R. P. 123832.)[106]) Die Elektrodenplatte von J. B. Relin und Ch. A. Rosier (D. R. P. 124480)[107]) besteht aus schraubenartig gedrehten dünnen Bleibändern, welche reihenförmig in einem Bleirahmen angebracht sind. Die überstehenden Schraubenwindungen werden so zusammengepresst, dass immer noch ein Hohlraum bestehen bleibt. Nach dem Verfahren von W. W. Hanscom und A. Hugh (D. R. P. 126604)[108]) werden die negativen Elektroden aus einzelnen Masseplättchen hergestellt, welche zuerst in besondern Formen aus Bleiglätte, Zucker und Ammonsulfat gepresst, oberflächlich formiert (reduziert) und zu einer Platte zusammengereiht und mit Blei umgossen werden. Die Sammlerelektrode der Knickerbocker Trust Comp. zeichnet sich dadurch aus, dass sie nur aus aktiver Masse besteht und auf der einen Seite positiv, auf der andern negativ formiert ist (D. R. P. 125306 und 125307).[109])

Von neuen Akkumulatorenkonstruktionen amerikanischer Erfinder ist folgendes erwähnenswert[110]). Von Buckley rühren drei Formen einer Hochspannungsbatterie her. Hough's Akkumulator besteht aus Platten von halbkreisförmiger Gestalt, positive und negative sind horizontal, jedes in einer Halbcylinderform angeordnet und beide Halbcylinder nebeneinander aufgestellt. Menges verwendet eine zellenförmige Anordnung der Platten, von denen innen zwei gleiche Polarität besitzende in einer Kammer sich befinden, welche aus porösen nicht leitenden Scheidewänden besteht. Eine ausführliche Beschreibung des Akkumulators »Max« giebt J. J. Heilmann[111]). Als Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren benutzt P. Marius Phosphorsäure, der unterphosphorige Säure in kleinen Mengen zugesetzt wird. (D.R.P. 116456)[112]).

Das neue Formierungsverfahren der Säcbsischen Akkumulatorenwerke A.G. in Dresden[113]) ist eine interessante Modifikation des Planté Verfahrens, wonach die positive Elektrode zuerst durch Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure auf ihrer Oberfläche formiert, dann mit sehr verdünnter Salpetersäure (1,5%) längere Zeit stehen gelassen wird, worauf man wieder formiert und so fort behandelt, bis eine genügend dicke Schicht PbO_2 entstanden ist (D.R.P. 124787)[114]). Ein anderes Verfahren derselben Gesellschaft benutzt zum Formieren Schwefelsäure, welche Schwefelwasserstoff enthält (D.R.P. 127275)[115]). Die Regenerierung sulfatisierter positiver Elektroden bewirkt J. Hofmann (D.R.P. 128033)[116])

97) Diese Zeitschr. VIII, 237.
98) Diese Zeitschr. VIII, 258.
99) Diese Zeitschr. IX, 19.
100) Diese Zeitschr. IX, 45.
101) Diese Zeitschr. IX, 46.
102) Diese Zeitschr. IX, 132.
103) Diese Zeitschr. IX, 20.
104) Diese Zeitschr. IX, 113.
105) Diese Zeitschr. IX, 70.
106) Diese Zeitschr. IX, 44.
107) Diese Zeitschr. IX, 45.
108) Diese Zeitschr. IX, 132.
109) Diese Zeitschr. IX, 112.
110) El. World and Engineer 1901. 1108. Diese Zeitschr. VIII, 234.
111) Diese Zeitschr. IX, 164.
112) Diese Zeitschr. VIII, 236.
113) Elektrot. Rundschau 1902. 87. Diese Zeitschrift IX, 17.
114) Diese Zeitschr. IX, 91.
115) Diese Zeitschr. IX, 133.
116) Diese Zeitschr. IX, 179.

durch Eintauchen derselben in eine Lösung von mit Säure versetzter Chlorkalklösung, wodurch das $PbSO_4$ in PbO_2 verwandelt wird.

Zur Steigerung der Kapazität von Bleiakkumulatoren erhitzt C. Heim (D.R.P. 118666)[117] dieselben während der Ladung und Entladung. Diese Thatsache ist von verschiedenen Forschern schon beobachtet worden, worüber W. Hibbert[118]) berichtet. Derselbe giebt auch an, dass durch die erhöhte Temperatur der Säure nachteilige Wirkungen auf die Platten eintreten, so dass die Kapazität im Laufe der Zeit wieder wesentlich herabgedrückt wird. Um Batterien ohne Zusatzmaschine laden zu können, wenn die Dynamo die bei der Ladung sich erhöhende Spannung nicht liefern kann, teilen E. Cisneros und A. Micka die Batterie in drei Teile; zwei derselben werden zuerst parallel und mit der dritten hintereinandergeschaltet, nach geschehener Ladung der dritten Teilbatterie wird die letztere abgeschaltet und nun die zwei erste Batterien in Hintereinanderschaltung noch vollständig aufgeladen (D.R.P. 124647)[119]).

Die Herstellung sehr leichter Akkumulatoren von grosser Lebensdauer sucht man schon seit längerer Zeit durch Anwendung anderer Materialien als Blei und Schwefelsäure zu erreichen, und wieder ist von derartigen Konstruktionen zu berichten. J. Rabinowicz[120]) macht über derartige Akkumulatoren interessante Angaben. Er erwähnt den Akkumulator von Rousse, bei welchem die Bleischwammelektrode des gewöhnlichen Sammlers durch ein Palladiumblech ersetzt ist, ferner die Akkumulatoren von Entz-Phillipps, Boettcher-Rousse, Krieger und Michalowski und Edison. Sehr viel günstiges weiss die Electr. World and Engineer (40, 14)[121]) über den Edison-Akkumulator zu berichten, dessen Lebensdauer infolge der chemischen Unveränderlichkeit der Elektroden eine sehr grosse sein soll. Sein geringes Gericht macht ihn besonders für Automobilzwecke geeignet. Eine für elektrische Zinksammler geeignete Nickeloxydelektrode erhält T. R. v. Michalowski dadurch, dass er auf Drahtnetze von Nickel ein Gemisch von Nickel, Zink und Eisen elektrolytisch niederschlägt und die mit dem Nickel ausgeschiedenen Metalle chemisch oder ektrochemisch entfernt (D.R.P. 127662)[122]). Ein neuer Akkumulator aus Zinkamalgam, Zinksulfat, Cero-Cerisulfat, Kohle ist Auer v. Welsbach patentiert worden (Engl. Pat. 21566 v. 1901). Ueber den Gasakkumulator von Commelin und Viau bringt La Locomotion automobile VII, No. 47[123]) interessante Details.

117) Diese Zeitschr. VIII, 259.
118) The Electrical Review 1902, 51. Diese Zeitschrift IX, 129.
119) Diese Zeitschr. IX, 69.
120) Diese Zeitschr. IX, 95.
121) Diese Zeitschr. IX, 177.
122) Diese Zeitschr. IX, 157.
123) Diese Zeitschr. VIII, 255.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Untersuchung über die Gärung der Milch durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Lesage und Dongier (Comptes rendus 134, 102).

Diese Arbeit hat insofern eine besondere Bedeutung, als sie den Weg zeigt, auf dem die Elektrochemie unter Umständen noch zu einem nicht zu unterschätzenden Faktor der Nahrungsmittel-Chemie werden kann. Wie die Verfasser nachgewiesen haben, nimmt beim Gerinnen der Milch die Leitfähigkeit derselben in sehr beträchtlichem Masse zu. Es giebt somit die Messung der Leitfähigkeit ein vortreffliches Mittel ab, um den Grad der Gerinnung festzustellen — eine Thatsache, die sich eigentlich ohne weiteres voraussehen liess, da ja bekanntlich die Zunahme des Aciditätsgrades in direktem Verhältnis zur Zunahme der Leitfähigkeit steht. N.

Messung des inneren Widerstandes galvanischer Elemente. Ch. Ayres jr. (Phys. Ref. 14, 17).

Um den inneren Widerstand galvanischer Elemente zu bestimmen, hat sich der Verfasser eine eigene Methode ersonnen, die auf der Verwendung eines Brückensystems und von Wechselstrom beruht und mittelst deren es gleichzeitig möglich ist, Messungen der Kapazität resp. Berechnungen derselben vorzunehmen.

Die Genauigkeit seiner Messungen überschreitet nie eine Fehlergrenze von $1/2$ %. Dieselben sind sehr ausführlich durchgeführt und erstrecken sich auf Daniell-Elemente sowie Excello-Elemente, welche aber im Prinzip weiter nichts sind, als eine Modifikation der Daniell-Elemente und endlich auf Leclanché-Elemente. Als Resultat der Arbeit sind hervorzuheben:

1. dass die Genauigkeit der Messungen ein Faktor der Induktion des Telephons der Kapazitäten und Widerstände und endlich der Wechselzahl des Messstromes ist;

2. die erneute Bestätigung der schon bekannten Thatsache, dass der innere Widerstand von der Stromstärke unabhängig ist. N.

Beiträge zu dem Problem der elektrochemischen Umformung von Wechselstrom und Gleichstrom durch Aluminium-Elektrolytzellen. E. König (Elektrotechnische Zeitschr. XXIII. 23, 474).

Ganz im Gegensatz zu Graetz macht der Verfasser die Beobachtung, dass für die Welle, für welche das Aluminium Anode ist, auch bei Spannungen unter 22 Volt durch die Aluminiumkohlezellen stattfindet. Aus seinen Forschungen lassen sich folgende Gesetzmässigkeiten ableiten:

1. Im Wechselstromkreise besteht zwischen Strom und Spannung eine Phasenverschiebung, welche bei unbelastetem Gleichstromkreise am grössten ist und bei steigender Gleichstrombelastung immer mehr zurückgeht.

2. Der maximale Wirkungsgrad nimmt bis zu einem gewissen Grade mit steigender Wechselstromspannung zu. N.

Ueber die zur Bestimmung der elektrolytischen Wirkung einer Zelle dienenden Verfahren. Von Berthelot. (L'Electrochimie VIII, 5.)

Die zu bestimmenden Reaktionen sind die folgenden:

Zersetzung von angesäuertem Wasser, unter Freiwerden von Gas, und Zersetzung eines neutralen Satzes, wie Natriumsulfat, in freie Säure und Base.

Obgleich die Bedingungen dieser Bestimmungen wohl bekannt sind, dürfte es vielleicht von Vorteil sein, sie hier näher zu präzisieren, wobei einige neue Daten hinzugefügt werden.

Man verwendet als Voltmeter ein Glas, das mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthält, mit kurzen Elektroden, die aus den Enden von starken Platindrähten gebildet werden, die an die Enden von vertikal zurückgebogenen Glasröhren angebracht sind: es sind die sogenannten Wollaston-Elektroden. Sie werden so nahe wie möglich aneinander gebracht, um den Widerstand möglichst = 0 zu machen, jedoch muss eine Berührung der Drähte vermieden werden.

Der Wasserstoff entweicht in Blasen, wie der Sauerstoff, und zwar in doppelter Menge, aber in feineren Bläschen; daher tritt er auch etwas früher auf. Um einen sicheren Schluss zu ziehen, muss das Gas fortwährend entstehen und sich von den Polen entfernen, sobald die Entstehung begonnen hat.

Zur Kontrolle trennt man die Elektroden nach Art der Wollastonzelle, schüttelt sie und reibt sie ab, um die daran haftenden Gase zu entfernen, kehrt alsdann die Pole des Voltmeters um, um die Wirkungen in umgekehrtem Sinne von neuem zu erzeugen. Jeder Versuch darf übrigens nicht über den Bruchteil einer Minute hinaus verlängert werden, um die allgemeine Zusammensetzung der Zellen-Bestandteile nicht zu verändern.

Um deutlichere Resultate zu erhalten, muss man schliesslich die Versuche mit Wollaston-Elektroden wiederholen, welche während des ganzes Versuches in einem luftleeren Gefäss in konzentrierte Schwefelsäure tauchen. Man verdreifacht oder vervierfacht auf diese Weise den Durchmesser der Glasblasen.

Um von der Empfindlichkeit des Verfahrens eine Vorstellung zu geben, nehmen wir an, dass das Gewicht des freigewordenen Gases während der notwendigen Zeit kleiner als $^{1}/_{1000}$ Milligramm betragen kann.

Das Gewicht jedes der feinen sichtbaren Wasserstoffbläschen kann als weniger als ein Millionstel Milligramm und selbst noch weniger geschätzt werden.

Diese Versuche sind in zweifelhaften Fällen und besonders, wenn die elektromotorischen Kräfte ungenügend schienen, fortgesetzt worden, indem man dem angesäuertem Wasser des Voltmeters einige Kubikcentimeter einer Pyrogallussäure hinzufügte, welche den am positiven Pol entstehenden Sauerstoff absorbiert, d. h. um die elektrolytischen Erscheinungen darzustellen bei einer E. M. K., welche um die Hälfte geringer ist als diejenige, welche die Zersetzung des angesäuerten Wassers bestimmt.

Wendet man dieses Hilfsmittel in Verbindung mit schwachen elektrischen Strömen an, so wird der Wasserstoff an einem der Platindrähte nur im gasförmigen Zustande frei. Wenn die Elektrolyse ziemlich energisch ist, bedeckt sich der andere Draht sofort mit einem schwarzen Ueberzug, der durch die Absorption des Sauerstoffs durch die Pyrogallussäure entsteht, der sich aber in der Flüssigkeit durch die Agitationswirkung auflöst.

Ist die Wirkung zu langsam, erscheint dieser Ueberzug nicht. Wenn die elektromotorische Kraft wächst, kann ein Teil des Sauerstoffes sofort frei werden.

Ich will nun auf die elektromotorischen Kräfte in ähnlichen Fällen genauer eingehen.

Bekanntlich hat ein Daniell-Element (Zink-Kupfer) 1,06 Volt (25,1 Cal.); ein Zink-Kadmium-Element 0,3 Volt (8,2 Cal.); ein Zink-Platin-Element (in konzentrierter Schwefelsäure) 0,80 Volt (19 Cal.). Nun

1. findet die Zersetzung des angesäuerten Wassers durch die Schwefelsäure unter Freiwerden von Gas an beiden Polen nicht statt, selbst im Vakuum mit 1 ZnPt + 2 ZnCd = 1,5 Volt.

Sie ist aber bei einem Druck von 0,76 m mit 2 ZnPt = 1,6 Volt bestimmt worden. Die Angaben stimmen mit den bekannten Thatsachen überein, ebenso wie die Bildungswärme des Wassers 34,5 Cal., welche annähernd die E. M. K. der Zersetzung regelt.

2. Findet die Zersetzung des angesäuerten und mit Pyrogallussäure versetzten Wassers unter Freiwerden von Wasserstoff nur am positiven

Pole statt beim Daniel-Element (1,06 Volt) mit 3 ZnCd (1,05 Volt) und mit 1 ZnPt (0,8 Volt).

Sie findet aber nicht statt mit 2 ZnCd (0,7 Volt). Sie erfordert also eine E. M. K., die ungefähr 18 Cal. entspricht.

Dieselben Grenzen sind bei Anwendung von Formol anstelle der Pyrogallussäure gefunden worden.

Die Zersetzung des Natriumsulfats in Säure und Base kann mit Hilfe einer kleinen U-förmigen Röhre von 4—5 ccm bestimmt werden. Die Flüssigkeit wird im voraus gleichmässig gefärbt mittels einiger Tropfen Lakmus. In dieser Flüssigkeit tauchen zwei Platinbleche als Elektroden. Nach kurzer Zeit sieht man, dass die Flüssigkeit in dem einen Zweige des Rohres rot, im andern blau geworden ist.

Dieses charakteristische Merkmal zeigt sich bei Gewichtsmengen, die einem Tausendstel Milligramm freier Säure entsprechen. Diese Reaktion ist vielfach noch empfindlicher als die Gasentwickelung bei den Wollaston-Elektroden.

Man kann die Elektrolyse des Natriumsulfats in gleicher Weise mit Hilfe schwächerer E.M.K. erzeugen, indem man der ganzen Natriumsulfatlösung einige Tropfen von Pyrogalluslösung im voraus hinzusetzt. Zur Ausführung des Versuches genügt ein einziges Daniel-Element.

Wenn diese Versuche mit den vorstehend beschriebenen Vorsichtsmassregeln ausgeführt werden, kann man die geringsten Spuren von Elektrolyse nachweisen. R.

Elektrolytische Darstellung von Hydrosulfiten. (Elektrot. Rdsch. 1903. 2. 13.)

Man hat bisher Bisulfite wiederholt schon als Kathodenflüssigkeit elektrolysiert, doch hat man bis jetzt stets sehr schlechte Stromausbeuten erhalten. A. Frank in Charlottenburg hat nun gefunden, dass die freie hydroschweflige Säure durch den Strom sofort wieder zersetzt wird oder an die Anode wandert, wo sie zerstört wird, während die Salze selbst in Lösung relativ beständig sind. Die Neuerung von A. Frank besteht nun darin, dass bei der Elektrolyse Vorkehrungen getroffen werden, die Kathodenflüssigkeit während der Elektrolyse möglichst neutral zu halten, so dass das zu elektrolysierende Bisulfit möglichst annähernd der Formel $NHSO^2$ entspricht und die hydroschweflige Säure als Salz im Kathodenraum verbleibt. Zu diesem Zwecke wird als Anodenflüssigkeit entweder ein Alkali verwendet oder eine Lösung, welche ein basisches Ion zur Kathode wandern lässt. Man verwendet also z. B. entweder Natronlauge oder die Lösung eines Natron- oder Kalisalzes, so dass die Kathodenlauge nach Massgabe der vor sich gehenden Stromarbeit oder Bildung hydroschwefliger Säure neutralisiert, beziehungsweise neutral gehalten wird. Auf diese Weise gelingt es, die grossen Stromverluste durch sekundäre Zersetzung der freien hydroschwefligen Säure zu vermeiden und die Salze in hoher Ausbeute zu erhalten. Wenn man sehr konzentrierte Lösungen zur Elektrolyse anwendet, so gelingt es sogar, infolge der grossen Reinheit der gewonnenen Hydrosulfite, leicht lösliche Salze, wie das Natriumsalz, an der Kathode zur Ausscheidung zu bringen. Spezielle Angaben über die Ausführung dieses Verfahrens sind in nachstehendem Beispiele angegeben.

Es wird als Kathodenflüssigkeit eine Bisulfitlauge von 33,7 g SO_2 pro Liter und als Anodenflüssigkeit eine Kochsalzlauge vom spezifischen Gewicht 1,042 verwendet. Die Kathodenoberfläche besteht aus Platin, und es werden pro Quadratdecimeter Kathodenoberfläche 0,144 Ampère verwendet. Die Spannung ist etwa 2,3 Volt, und die Stromausbeute bei dieser Art der Ausführung des Verfahrens beträgt 89,3 %.

Verwendet man dagegen als Anodenflüssigkeit unter im übrigen ganz gleichen Arbeitsbedingungen anstatt der Kochsalzlauge eine verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,04, so betrug die Stromausbeute in der ersten Arbeitsstunde nur etwa 53 %, fiel in der zweiten Stunde auf 3 % und nach Verlauf einer weiteren Stunde war das gesamte gebildete Hydrosulfit wieder zersetzt.

Aus dieser Gegenüberstellung ergiebt sich, dass bei Verwendung von Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit im Laufe der Elektrolyse Schwefelsäure zur Kathode wandert, welche eine Zersetzung des gebildeten hydroschwefligsauren Natrons unter Freimachung der durch den Strom sehr leicht zersetzlicher hydroschwefligen Säure bewirkt. Dagegen wird bei Verwendung von Chlornatriumlauge oder einer sonstigen, ein basisches Ion zur Kathode sendenden Anodenflüssigkeit keine Zersetzung des gebildeten Natriumsulfits hervorgerufen. Bei dieser Durchführung der Elektrolyse wird im Anodenraum noch ein weiteres verwertbares Ion, nämlich Chlor, gewonnen, wodurch die technische Herstellung vom ökonomischen Standpunkte aus gefördert und erleichtert wird. —n.

Verbesserungen des elektrischen Ofens. — E. R. Taylor. (Trans. Am. Electrochem. Soc., 1902, vol. II, pp. 185—189.)

An anderer Stelle (siehe diese Zeitschr. Seite 238 ff.) haben wir über ein von Taylor erfundenes Verfahren berichtet, nach dem die Lebensdauer der Elektroden des elektrischen Ofens in der Weise verlängert wird, dass fortwährend ihren Enden vermittelst der Schwerkraft Bruchstücke leitenden Materials zugeführt werden. In vorliegender Arbeit giebt Taylor eine Methode an, bei der von Verlängern keine Rede ist, da die Elektroden eigentlich gewissermassen selbst Leben besitzen. Es handelt sich um eine, sich selbst ersetzende Elektrode in einem geschlossenen Ofen; dieselbe besteht aus beweglichen Bruchstücken, die unaufhörlich hinabsinken und selbst die Elektrode darstellen. Die Röhren, durch welche diese Bruchstücke zugeführt werden, sind vermittelst eines isolierten Leiters durch den Ofenkessel hindurch mit der Elektrizitätsquelle verbunden.

Ein zweites Erfordernis, das ein elektrischer Ofen bei ununterbrochenem Betriebe erfüllen muss, ist das, dass entweder ein nichtflüchtiges Produkt oder ein ebensolcher Rückstand fortwährend oder in bestimmten Zwischenräumen in geschmolzenem Zustand entfernt werden kann.

Eine Wand aus nichtleitender Substanz, mit der die Vorderseite der Röhren versehen ist, sorgt dafür, dass kein übergrosser Durchgang von Elektrizität durch den Ofen stattfinden kann.

In geeigneter Weise ist ferner dafür gesorgt, dass man durch Einführung von leitendem oder nichtleitendem Material den Widerstand des Ofens abändern kann. A. G.

Ein Zinkbromid-Akkumulator. H. H. Dow. (Trans. Am. Electrochem. Soc., 1902, vol. 1, p. 127.)

Ein recht guter Akkumulator kann mit Zink- und Kohleelektroden und einer Zinkbromidlösung hergestellt werden. Beim Laden wird Zink an der Zinkelektrode niedergeschlagen und freies Brom an der Kohleelektrode freigemacht. Bei der Entladung verschwindet das Brom und wird das niedergeschlagene Zink aufgelöst. Wahrscheinlich findet nur eine Reaktion statt, nämlich: $Zn + Br_2 = ZnBr_2$. Dies ist ein äusserst einfacher Prozess im Vergleich mit den verwickelten Reaktionen, die bei der gewöhnlichen Bleizelle eine Rolle spielen; der Umstand, dass die Spannung dieselbe ist, gleichviel ob eine leichte oder kräftige Ladung stattfindet, scheint darauf hinzudeuten, dass die Reaktionen in beiden Fällen dieselben sind, während bekanntlich bei der Bleizelle die Spannung ganz erheblich verschieden ist, je nachdem dieselbe fast vollständig oder aber nur zum Teil geladen ist.

Die Potentialdifferenz beträgt etwas über 1,7 Volt und ist bei Entladung und Ladung dieselbe; anscheinend verändert sie sich nicht, wenn die Konzentration des Elektrolyten variiert wird. Verfasser hat jedoch mit der Zelle noch nicht genügend gearbeitet, um entscheiden zu können, ob die Konstanz der Spannung die Zelle zu einer Normalzelle geeignet macht. Professor D. C. Miller, an der Case School of Applied Science, untersucht augenblicklich diese Frage. Wenn sich wirklich unter leicht zu erzielenden Bedingungen völlige Konstanz herausstellen sollte, so dürfte dieses Normalelement vor allen sonst vorgeschlagenen mancherlei Vorteile voraus haben. Dasselbe kann überall im Augenblick hergestellt werden, da es nicht komplizierter ist als ein Primärelement in seiner einfachsten Form.

A. G.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vacuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern. — Wilfred Barnes in Lynn, V. St. A. — D. R. P. No. 130049.

In elektrolytischen Zellen ein Vacuum zu erzeugen, um die gasförmigen Produkte abziehen zu können, ist bekannt. Die Erfindung hat nun eine Apparatenverbindung zum Gegenstande, welche einen ununterbrochenen Betrieb ermöglicht, d. h. einen Betrieb, während dessen die Lauge ununterbrochen durch die Elektrodenkammer fliesst und gleichzeitig die das Vacuum erzeugende Luftpumpe oder dgl. in Thätigkeit ist. Die Lauge tritt zunächst in die am höchsten stehenden Aufnahmebehälter, aus diesen fliesst sie in mit Schwimmerventil versehene Speisebehälter, aus diesen in die Elektrodenkammern, welche mit den Speisebehältern in gleicher Höhe liegen, mit ihnen kommunizieren und daher dasselbe Niveau haben. Aus den Elektrodenkammern tritt die erschöpfte Lauge in die unteren Ablassbehälter. Die Gasräume all dieser Apparate stehen durch Vacuumleitungen mit ein- und demselben zum Sauger führenden Rohr in Verbindung.

Einrichtung zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — Edwin Edser und Meyer Wildermann in London. — D. R. P. No. 130118.

Die Einrichtung ist durch eine Reihe eine Scheidewand bildender Tröge zur Aufnahme des Quecksilbers mit freien Oberflächen in der Zersetzungs- und Bildungsabteilung der durch die Tröge getrennten Zelle gekennzeichnet. Hierbei können die Tröge mit Rippen oder Stegen versehen sein, die in das Quecksilber des unteren oder benachbarten Troges eintauchen.

Bei einer Ausführungsform dieser Einrichtung bildet die aus Trögen bestehende Scheidewand eine mittlere und eine äussere, jene umschliessende Abteilung oder Kammer.



Fig. 114.

Ferner können die Scheidewand *b* und ihre Rahmen von einem Bodenteil *e* getragen werden und die Enden der Tröge *d* in Ausnehmungen von Endplatten greifen, mit denen sie fest verbunden sind. Die Scheidewand kann auch von neben einanderliegenden Trögen von

∞-förmigem Querschnitt gebildet sein, die zur Abschliessung der oberen und unteren, durch die Scheidewand gebildeten Abteilung in einander greifen.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Einrichtung haben die die Scheidewand bildenden Tröge von V-förmigem Querschnitt wechselweise auf der einen und anderen Seite verlängerte Scheidewände erhalten, oder sie sind an entsprechenden Stellen mit Ausschnitt und Lappenansatz versehen, um das übertretende Quecksilber jedes Troges von dem darunter befindlichen Troge aufnehmen zu lassen.

Der Apparat ist einfach, bei der Benutzung wirksam und zeigt einen geringen elektrischen Widerstand. Bei seiner Benutzung wird sehr wenig Quecksilber verbraucht, und die erhaltenen Produkte sind vollkommen rein.

Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden. — Max Haas in Aue i. S. und Dr. Felix Oettel in Radebeul b. Dresden. — D. R. P. No. 130345.

Damit Nebenschlüsse durch die Laugenzirkulation möglichst eingeschränkt werden, sind sowohl die Laugendurchflüsse von einer Kammer zur andern als auch die Zu- und Abflüsse nach und von den einzelnen Kammern als Flüssigkeitswiderstände ausgebildet. Die betreffenden Leitungen oder Kanäle haben also geringen Querschnitt und grosse Länge.

Vorrichtung zum Einstreichen der wirksamen Masse in Sammlerelektroden. — Theodore Pescatore in Manchester, England. — D. R. P. No. 130522.

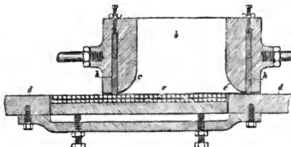


Fig. 115

Die inneren Unterkanten *c* des die Füllmasse aufnehmenden Kastens *b* sind abgerundet, um während der Hin- und Herbewegung desselben über die in die Tischplatte eingelegte Elektrodenplatte *a* die in letzte fallende wirksame Masse einzudrücken. Um die Füllermasse besser in die Platte einstreichen und die Oberfläche derselben glätten zu können, sind in die Vorder- und Rückwand des Kastens Gummistreifen *h* eingesetzt.

Elektrischer Ofen, bei welchem das in einem ringförmigen Tiegel befindliche Schmelzgut von dasselbe durchfliessenden Induktionsströmen erhitzt wird. — Société Schneider & Cie. in Le Creusot, Frankr. — D. R. P. No. 130599.

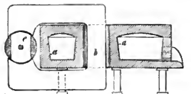


Fig. 116.

Der ringförmige Tiegel *a* für das Schmelzgut umschliesst einen Schenkel des lamellierten Eisenrahmens *b*. Letzterer ist mit einer oder mehreren Oeffnungen zur Aufnahme rotierender Magnete *e* versehen. Dieselben können entweder Elektromagnete oder permanente Magnete sein und ändern bei ihrer Drehung Zahl und Richtung der den Rahmen *b* durchfliessenden Kraftlinien, wodurch in dem leitenden Schmelzgut Induktionsströme hervorgebracht werden, die es erhitzen.

Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer Antimonbleiplatte mit aus derselben ausgestanzten und nach den Breitseiten zurückgebogenen Lappen besteht. — W. J. Jackson in Philadelphia. — D. R. P. No. 130808.

Die Sammlerelektrode besteht aus einer mit wirksamer Masse bekleideten Antimonbleiplatte, deren senkrechte Ränder rohrförmig umgebogen sind. Der untere wagerechte Rand der Platte ist dagegen mit einer genuteten Hartgummileiste versehen, durch welche die Elektrode von dem Gefässboden isoliert wird.

Verfahren zur Herstellung von Bleischwammplatten durch elektrolytische Reduktion von Bleisuperoxydplatten. — John Irving Courtenay in London. — D. R. P. No. 130809.

Aus einem Gemisch von Bleioxyd und Kohlenstaub und einer bekannten Pastierungsflüssigkeit werden Platten hergestellt, aus denen man in bekannter Weise den Kohlenstoff durch elektrolytische Oxydation entfernt. Die hierdurch erhaltenen Bleisuperoxydplatten werden sodann elektrolytisch in verdünnter Schwefelsäure zu Bleischwammplatten reduziert.

Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer Antimonbleiplatte mit aus dieser ausgestanzten und seitlich gebogenen Lappen besteht. — W. J. Jackson in Philadelphia. — D. R. P. No. 130916.

Der Masseträger besteht aus einer gewalzten Antimonbleiplatte, deren vier Ränder rohrförmig umgebogen sind, um sie ohne Anbringung eines besonderen Rahmens genügend zu versteifen. Die wirksame Masse wird auf der Platte durch aus dieser ausgestanzte und seitwärts gebogene Lappen in bekannter Weise gehalten.

ALLGEMEINES.

Sauerstoff-Explosion in einer Akkumulatoren-Fabrik. Reiner Sauerstoff kann bekanntlich weder zu Verbrennungs- noch zu eigentlichen Explosionserscheinungen Veranlassung geben; der obige Titel ist somit nicht ganz zutreffend.

Seitdem man erkannt hat, dass die Wasserstoff-Sauerstofflamme (Knallgas) viel heisser ist, als die früher allgemein in Verwendung stehende Wasserstoff-Luftflamme, gehen die Akkumulatorenfabriken immer mehr dazu über, für ihre Lötarbeiten Wasserstoff und Sauerstoff anzuwenden, und zwar stellt sich der Herstellungspreis für diese Gase am billigsten, wenn dieselben auf elektrolytischem Wege gewonnen werden. Elektrolytischer Wasserstoff und Sauerstoff sind nicht nur viel billiger als auf chemischem Wege dargestellt, sondern auch viel reiner. Für Montagen werden die Gase in besonderen Stahlflaschen komprimiert, nach Belieben bis auf etwa 150 Atmosphären.

Eine derartige elektrolytische Wasserzersetzungsanlage mit Kompressoraggregat ist in einer westfälischen Akkumulatorenfabrik seit kurzer Zeit in Betrieb. Für jedes Gas ist ein eigener Kompressor vorhanden, für den Wasserstoff ein dreistufiger, für den Sauerstoff ein zweistufiger. Als an dem Sauerstoffkompressor anfangs des Sommers im Beisein des Betriebsingenieurs, eines Chemikers und eines Meisters ein Sicherheitsventil eingesetzt bezw. probiert werden sollte, entstand die unter einem dumpfen Knall vor sich gehende Explosion, wobei der Betriebsingenieur, sowie der Chemiker schwer verletzt wurden.

Es drängt sich die Frage vor: Auf welche Ursache ist die Explosion zurückzuführen? Und die Antworten auf diese Frage sind von verschiedenen Seiten verschieden ausgefallen. Auf der einen Seite wird unreiner, d. h. mit Wasserstoff vermischter Sauerstoff vermutet, auf der anderen Seite wird es als ein grober Fehler bezeichnet, dass die Kolben des Sauerstoffkompressors mit reinem Glyzerin (an Stelle von reinem Wasser!!) geschmiert worden sind. Anlässlich des Probierens des neueingesetzten Sicherheitsventiles stieg der Druck nämlich auf 190 Atmosphären, und hierbei wäre eine Selbstentzündung des Glyzerins eingetreten. Wie sich Glyzerin in stark gepresstem Sauerstoff verhält, ist nun noch nicht ganz festgestellt; die Vermutung liegt aber nahe, dass sich Glyzerin unter diesen Bedingungen ähnlich verhält wie vegetabilische Fette und Oele, die sich in Anwesenheit von komprimiertem Sauerstoff (mindestens 25 Atmosphären notwendig!) so rasch oxydieren, dass eine starke Erwärmung eintritt. Aus diesem Grunde dürfen die Muttern, Ventile u. dgl. an Sauerstoffflaschen nie mit Oel oder Fett geschmiert werden.

Rotierende Umformer. In Frankfurt a. M. hielt der Ingenieur Clarence Feldmann, Privatdozent an der technischen Hochschule in Darmstadt, einen Vortrag über rotierende Umformer. Der Redner wies zunächst auf den Unterschied hin zwischen den in Deutschland vielfach gebräuchlichen Umformergruppen, direkt gekuppelten Motor-Dynamos, gegenüber den eigentlichen rotierenden Umformern, denen im Anker mittels Schleifringen Mehrphasenstrom zugeführt wird, während man aus derselben Ankerwicklung durch einen Kollektor Gleichstrom entnimmt. In klarer Weise wurde die Art der Regulierung bei diesen Maschinen beschrieben und gezeigt, welche Gesichtspunkte bei der Konstruktion zu beachten sind, um das gefürchtete sogenannte »Pendeln« zu verhüten. In Amerika hat man diese Maschinentype bereits vielfach angewandt, insbesondere für den Betrieb elektrischer Bahnen. Auf Grund der ausgezeichneten amerikanischen Erfahrungen kann man sagen, dass diese Maschinen für grosse Kraftverteilungsanlagen ein sehr wertvolles und durchaus erprobtes Zwischenglied darstellen. In der Diskussion wurde hervorgehoben, dass rotierende Umformer schon im Anfang der 90er Jahre in Deutschland ausgeführt wurden, speziell von Lahmeyer, und dass sich auch solche Maschinen von dieser Zeit her im Anschluss an das Bockenheimer Werk im Betrieb befinden. Die Schwierigkeit der Regulierung und die in Deutschland übliche höhere Periodenzahl liessen aber damals die allgemeinere Anwendung nicht aufkommen.

Amalgamieren von Zink. Zur Amalgamation von Zink konnen folgende Verfahren benutzt werden: Die Zinkzylinder werden gut mit Sand abgescheuert und, nachdem der Sand durch Abspülen mit Wasser entfernt worden ist, sofort in Quecksilber getaucht, auf dessen Oberfläche Salzsäure gegossen ist. Um an Quecksilber zu sparen, wird ein zylindrisches Glasgefäss von geringerem Durchmesser benutzt, in welchem sich ein zweites, beschwertes Glasgefäss von geringerem Durchmesser befindet. In den ringformigen Raum zwischen beiden Gefässen wird das Quecksilber eingefüllt. Nachdem der Zinkzylinder aus dem Quecksilber entfernt worden ist, wird er in ein Gefäss mit Wasser gestellt, um die Säure zu entfernen und das abtropfende Quecksilber zu sammeln. Das Wasser in diesem Gefäss muss häufig erneuert werden. Nach einem anderen Verfahren werden die Zinkzylinder in verdünnter Schwefelsäure (1 T. Schwefelsäure, 10 T. Wasser) gebeizt und in eine Quecksilbersalzlösung 1/4 bis 1 Minute getaucht. Diese Lösung wird in folgender Weise hergestellt: a) 10 Gewichtsteile Quecksilberchlorid werden in 12 T. Salzsäure und 100 T. Wasser gelöst. b) 1 T. Quecksilber wird in 5 T. Königswasser unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Das Königswasser besteht aus 1 T. Salpetersäure und 3 T. Salzsäure. Der Lösung wird so lange Salzsäure zugesetzt, bis die anfänglich milchige Trübung verschwindet. c) 1 T. Quecksilberoitrat wird in 10 T. warmen Wassers gelöst und Salzsäure wie vorher zugesetzt. Nach einem dritten Verfahren werden die Zinkzylinder zuerst in verdünnter Schwefelsäure gebeizt, dann in eine der Quecksilbersalzlösungen getaucht, abgetrocknet und schliesslich mit metallischem Quecksilber abgerieben. Das zuerst genannte Verfahren dürfte das beste sein, doch ist der Quecksilberverbrauch ziemlich hoch. Das einfache Tauchverfahren wird nicht empfohlen. Da bei der Verwendung von Salzsäure bezw. Quecksilber schädliche Dämpfe entstehen, muss die Arbeit in einem gut ventilierten Raume erfolgen, und die Arbeiter müssen mit Respiratoren und Gummihandschuhen versehen sein. (Elektrot. Anz.)

Aachen. Die Königl. Technische Hochschule ernannte zu Doktor-Ingenieuren ehrenhalber den Generaldirektor der Gutehoffnungshütte in Oberhausen Geheimen Kommerzienrat Lueg, den Geschäftsführer des Vereins deutscher Eisenhüttenleute Ingenieur Schrödter-Düsseldorf, und den Generaldirektor der Société électrométallurgique française La praz in Savoyen Paul Heroult.

V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie. Berlin 1903. Die Arbeiten des Kongresses werden in 11 Sektionen erledigt werden. Der Präsident des Kongresses, Herr Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Otto N. Witt, hat in einer Sitzung mit den an die Spitze der einzelnen Sektionen gestellten Herren die grundlegenden Prinzipien für die wissenschaftliche Umgestaltung des Kongresses festgestellt. Die Sektionen sind wie folgt eingeteilt worden:

I. Analytische Chemie, Apparate und Instrumente. Vorsitzender: Professor Dr. G. von Knorre, Charlottenburg, Technische Hochschule.
II. Chemische Industrie der anorganischen Produkte. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrat Dr. Ifeinecke, Berlin NW., Wegelystr.
III. Metallurgie, Hüttenkunde und Explosivstoffe. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. J. Weeren, Charlottenburg, Stuttgarterplatz 13.
IV. Chemische Industrie der organischen Produkte. Subsektion A: Organische Präparate inklusive Teerprodukte. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. H. Wichelhaus, Berlin NW. 40, Grosse Querallee 1.
Subsektion B: Farbstoffe und ihre Anwendung. Vorsitzender: Regierungsrat Lehne, Grunewald, Trabenerstr. 9.
V. Zuckerindustrie. Vorsitzender: Professor Dr. Herzfeld, Grunewald, Gillstr. 12.
VI. Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. M. Delbrück, Berlin W. 15, Fasanenstr. 44.
VII. Landwirtschaftliche Chemie. Vorsitzender: Geheimer Hofrat Professor Dr Wagner, Darmstadt.
VIII. Hygiene. Medizinische und pharmazeutische Chemie, Nahrungsmittel. Vorsitzender: Medizinalrat Dr. E. A. Merck, Darmstadt.
IX. Photochemie. Vorsitzender: Professor Dr. R. Miethe, Charlottenburg, Kantstr. 42.
X. Elektrochemie und physikalische Chemie. Vorsitzender: Dr. Henry T. Böttinger, Elberfeld.
XI. Rechts- und wirtschaftliche Fragen in Verbindung mit der chemischen Industrie. Vorsitzender: Dr. C. A. Martius, Berlin W. 9, Vossstr. 12.

Diese Sektionen sind bereits konstituiert und haben auch eigene Sitzungen abgehalten, in denen alles vorliegende Material heraten wurde. Von jeder Sektion werden einige Fragen von allgemeiner und internationaler Bedeutung aufgestellt werden, für welche Referenten und Korreferenten ernannt sind, und an deren Behandlung sich eine Diskussion sowie schliesslich eine dem Kongress in seiner Schlusssitzung vorzulegende Resolution zu knüpfen hat. Ausserdem liegen bereits für jede Sektion eine Anzahl von Einzelvorträgen von Fachgenossen des Inlandes sowie des Auslandes vor.

In den drei Plenarsitzungen werden ausser den offiziellen Eröffnungs- und Schlussreden von Seiten hervorragender Vertreter der Wissenschaft und Industrie verschiedener Länder zusammenfassende Vorträge gehalten werden.

Eine Reihe von besonders wichtigen Fragen aus dem Gebiete der analytischen Chemie wird von einer besonderen internationalen Analysen-Kommission bearbeitet.

Eine besondere Ausstellung von Apparaten und Präparaten wird der Kongress als solcher nicht veranstalten. Es ist indessen sicher, dass den Mitgliedern des Kongresses während der Tagung desselben vielfache Gelegenheit geboten werden wird, Neuerungen aus den verschiedensten Gebieten der Chemie kennen zu lernen. Vorträge mit Demonstrationen werden auch in den Sitzungen der einzelnen Sektionen zugelassen werden.

Die Plenarsitzungen sowie die Sektionsberatungen werden im Reichstagsgebäude stattfinden. Nur die Sektion X »Elektrochemie und physikalische Chemie« wird wegen der mit den Vorträgen verbundenen Experimente im Hörsaale des physikalischen Institutes tagen.

Ein Ortsausschuss ist unter dem Vorsitz des Herrn Kommerzienrates Dr. J. F. Holtz konstituiert worden. Das reichhaltige Programm der festlichen Veranstaltungen ist bereits aufgestellt worden.

Mitteilungen und Anfragen, welche den Kongress betreffen, sind an das Bureau desselben, Charlottenburg, Marchstrasse 21, zu richten.

Brand der Niagara-Werke. Wie soeben bei Schluss der Redaktion gemeldet wird, sind die grossen elektrischen Werke zu Niagara-Falls, über welche wir unsern Lesern oft und in ausführlichen Aufsätzen berichtet haben, niedergebrannt. Die Herstellungskosten derselben betrugen ca. 75 Millionen Mark.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Fischer, Professor Dr. Ferdinand. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1901. 47. Jahrgang, oder Neue Folge 31. Jahrgang. 1. und 2. Abteilung: Unorganischer und organischer Teil. Leipzig, 1902, Verlag von Otto Wigand. Preis 28.— M.

Der neue Band dieses Jahresberichtes schliesst sich seinen Vorgängern würdig an; sowohl die übersichtliche Anordnung des Stoffes, wie auch die kritische und sorgfältige Art der Berichterstattung sind in jeder Hinsicht gewahrt worden. Wie schon der Titel sagt, hat auch in diesem Jahr wieder unser Spezialgebiet, die Elektrochemie, eine besondere Berücksichtigung erfahren, und es sind die wichtigeren neuen Methoden und Apparate in grosser Vollständigkeit wiedergegeben. Einzelne Produkte, wie z. B. das Calciumcarbid, sind ebenso wie die Galvanoplastik in besonderen Kapiteln abgehandelt. Das Werk giebt eine vollständige und nahezu lückenlose Uebersicht über die Leistungen der praktischen Elektrochemie während des Jahres 1901 und es wird aus diesem Grunde eine wertvolle Bereicherung der Bibliothek eines jeden Fachgenossen bilden.

Gerdes, Peter. Einführung in die Elektrochemie. Nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Mit 48 in den Text gedruckten Abbildungen. Halle a. S. 1902, Druck und Verlag von Wilh. Knapp. Preis 4,— M.

Der Verfasser giebt im vorliegenden Werke in einfachen und doch klaren Worten eine Darstellung der hauptsächlichsten für die Elektrochemie in Betracht kommenden Grundbegriffe, Theorieen, Erscheinungen, Apparate u. s. w. Dasselbe soll lediglich eine Einführung in das grosse Gebiet der Elektrochemie sein, und wir glauben, dass der Verfasser, was die Anordnung des Stoffes anbetrifft, seine Aufgabe in vorzüglicher Weise gelöst hat. Jedermann, der dieses Büchlein durchstudiert, wird sich so viel Wissen — und zwar ein in sehr sorgfältiger Weise ausgewähltes Wissen — angeeignet haben, dass er an das Studium grösserer Werke mit Erfolg herangehen kann. Weniger lobenswert hingegen ist die Darstellung einzelner Details, bei denen wir sogar eine Anzahl grober Fehler und Unrichtigkeiten konstatierten. Es ist dies umso bedauernswerter, als wir als besonders erwähnenswert die ausserordentlich klare Art der Darstellung hervorheben möchten, durch welche schwierige Begriffe mit wenigen Worten ihre gründliche und vollständige Erläuterung finden. Wenn

des Werkchen bei einer Neuauflage einer gründlichen und sorgfältigen Revision unterzogen wird, so wird es sicherlich das Seinige dazu beitragen, das Verständnis für die Elektrochemie und ihre Ziele und Zwecke in den weitesten Kreisen zu verbreiten.

Blaschke, Paul, Wörterbuch der Elektrotechnik in drei Sprachen, 3. Teil, Englisch-Deutsch-Französisch, Leipzig, Verlag von S. Hirzel 1902. Preis 5 M.

Wir haben die ersten beiden Bände dieser zeitgemässen Erscheinung auf dem Büchermarkt bereits früher besprochen und es möge genügen, auf die damals hervorgehobenen Vorzüge dieses Werkes hinzuweisen. Neues hinzuzufügen erübrigt sich und es sei nur erwähnt, dass eine grosse Anzahl von Stichproben, die wir vornahmen, zu unserer vollkommenen Zufriedenheit ausgefallen sind.

Handbuch der Elektrochemie: 1. Danneel, Dr. H., Privatdozent. Specielle Elektrochemie, Lief. I. Halle a. S. 1903. Verlag von Wilhelm Knapp. 2. Langguth, F. Bergingenieur, Elektromagnetische Aufbereitung. Preis 3,— M.

Die vorliegenden Hefte bilden Teile eines gross angelegten Werkes über das Gesamtgebiet der Elektrochemie, zu dessen Herausgabe man den Verlag nur beglückwünschen kann. Wir müssen es uns für heute versagen, auf diese beiden Hefte näher einzugehen. Da wir einerseits immer den Standpunkt vertreten haben, dass die elektromagnetische Aufbereitung mit der Elektrochemie in keinerlei Zusammenhang steht, so wäre eine Lieferung, welche sich mit diesem Gegenstande befasst, in einem Handbuch der Elektrochemie eigentlich überflüssig — eine Ansicht, die mit uns wohl die meisten Elektrochemiker teilen werden. Es sei deshalb nur in Kürze erwähnt, dass die vorliegende von Langguth bearbeitete über elektromagnetische Aufbereitung die bekannten Methoden in klarer Darstellung und kritischer Weise behandelt, so dass jedermann, der sich für diesen Gegenstand interessiert, in derselben hinreichende Belehrung finden wird.

Die von Danneel verfasste Lieferung über specielle Elektrochemie bildet den Beginn einer gross, und, wie man jetzt schon ersehen kann, vorzüglich angelegten Monographie dar, und wir stellen, da wir unseren Lesern doch im Zusammenhang über dieselbe berichten wollen, die Besprechung bis zum vollständigen Erscheinen dieses gesamten Teiles zurück.

Jehnke, Max, Elektrotechniker. Handbuch für Installateure elektrischer Starkstromanlagen. Berlin 1903. Louis Marcus, Verlagsbuchhandlung. Preis gebunden 6,— M.

Das Werk, welches sich hauptsächlich an den Praktiker wendet und sich durch gute Ausstattung, sowie durch die Beigabe einer grossen Anzahl von Schaltungsschematen auszeichnet, wird jedem Installateur, sowie jedem, der sonst irgendwie in die Lage kommt, elektrische Installationen ausführen zu müssen, ein guter Führer sein.

GESCHÄFTLICHES.

Vom Bodensee. In Watöschingen, Amt Waldshut, wird demnächst von Herrn Ingenieur Burr aus Württemberg, der die alte Mühle kaufte, eine Aluminiumfabrik errichtet; er errichtet zugleich eine elektrische Anlage, um die anteren Ortschaften des Wutachthales mit Licht und Kraft zu versehen.

Eine Calcium-Carbid- und Anodenfabrik wurde kürzlich in Lóró im Biharer Comitat in Betrieb gesetzt. Der Besitzer des neuen Werkes ist Herr Stefan Nyiry und ist dasselbe dem Carbidkartell nicht beigetreten. Die ungarische Regierung hat dem neuen Unternehmen eine 10 jährige Steuerfreiheit bewilligt.

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Zweigniederlassung München, Hauptniederlassung: Nürnberg. Die bisherigen Prokuristen Karl Orth, Emil Werner, Gustav Bitter und Hermann Zimmermann, sämtlich in Nürnberg, haben Gesamtprokura je mit einem Vorstandsmitgliede oder zu zweien gemeinsam.

Berlin. Herr Jul. H. West, Ingenieur, teilt uns mit, dass er Halleschestrasse 20 ein Ingenieur-Bureau für Telephonie, Telegraphie und elektrisches Signalwesen errichtet hat.

Eine praktische Rechentafel, deren sich jeder Ingenieur, Konstrukteur, ebenso wie jedermann, der sonst viel zu rechnen hat, gern bedienen wird, ist von Dr. R. Proells Ingenieur-Bureau herausgegeben worden. Dieselbe ist äusserst handlich, viel handlicher, als der bekannte Rechenschieber, und doch ersetzt sie einen solchen von 1,20 m Länge. Sie lässt sich bequem und ohne irgendwie aufzutragen, in der Tasche mitführen und besteht aus zwei Tafeln, die in einem dauerhaften und eleganten Futterale stecken. Die eine dieser Tafeln, die sog. Untertafel, ist aus Karton, die andere, die Obertafel, aus durchsichtigem Materiale hergestellt. Beide sind mit logarithmischer Teilung in entgegengesetztem Sinne versehen. Es ist wahrhaft frappierend, ein wie einfaches, schnelles und bequemes Rechnen diese Tafeln gestatten. Wie wir uns überzeugten, lassen sich z. B. vier- und fünfstellige Ziffern durch einfaches Aufeinanderlegen der Tafeln ohne weiteres multiplizieren, und das Resultat kann sofort abgelesen werden. Die ganze Manipulation dauert — einige Uebung vorausgesetzt, noch keine drei Sekunden. Ebenso leicht gestaltet sich das Dividieren, Radizieren u. s. w. u. s. w. Der Preis der von der Firma Heinrich Putscher, Dresden, Wittenbergerstrasse 70, in den Handel gebrachten Rechentafel, welche durch eine Anzahl von Patenten in den hauptsächlichsten Kulturstaaten geschützt ist, beträgt nur M. 3.—, und wir wollen nicht verfehlen, unsere Leser auf dieselbe aufmerksam zu machen.

Die Firma **E. A. Lentz, Berlin N.,** Grosse Hamburgerstrasse 2, schickt uns ihren Katalog über Elektromotoren zu. Wir heben daraus besonders hervor einen neu konstruierten Elektromotor für Gleichstrom für Laboratoriumszwecke, sowie verschiedene kleine Elektromotoren zum Betrieb von Rühr- und Schüttelapparaten, Luftpumpen, grossere Zentrifugen mit direktem Motorantrieb und verschiedene Laboratoriumsapparate. Interessenten wird der hubsch ausgestattete Katalog gern von Seiten der Firma zugeschickt.

Die Bremer Metallwerke, G. m. b. H., Hemelingen, teilen uns mit, dass sich unter der Firma: Bremer Metallwerke, G. m. b. H., eine Fabrik metallurgischer und elektrochemischer Erzeugnisse begründet hat. Das Werk wird sich vornehmlich mit der Verhüttung von Erzen, der Verwertung von Weissblechabfällen, der Scheidung von Metallen und der Verarbeitung von metallischen Rückständen aller Art befassen. Die Firma wird rechtsgültig gemeinschaftlich entweder von den beiden Geschäftsführern Herrn Dr. H. Biermann, Herrn Dr. F. Schaldt, oder einem derselben in Verbindung mit der Unterschrift des Prokuristen, Herrn J. L. Ruyter, gezeichnet.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patentanmeldungen.

Kl. 21d. C. 8828. Vorrichtung zur Regelung der Geschwindigkeit von Elektromotoren. W. H. Cooley, V. St. A.

Kl. 21d. M. 22312. Anlassvorrichtung für Induktionsmotoren; Zus. z. Anm. M. 21610. H. S. Meyer, Engl.

Kl. 21d. S. 17075. Stromabnehmerbürste aus gefalteten Metallblättchen. Otto Siebers, Dresden-A.

Kl. 40a. R. 16654. Verfahren zur Darstellung von Aluminium; Zus. z. Anm. 16214. Walter Rübel, Berlin.

Kl. 21a. A. 8869. Verfahren zum Aufspüren, Auffangen oder Stören einer funkentelegraphischen Korrespondenz. A. G. Mix & Genest, Berlin.

Kl. 21a. A. 8953. Verfahren zum Erzeugen von Signalen für Telephon- und Fernsprechanlagen. A. G. Mix & Genest, Berlin.

Kl. 21c. S. 16556. Einrichtung zur Kühlung elektrischer Widerstände. Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Kl. 48a. S. 14465. Verfahren zur Herstellung eines dichten und festhaftenden Zinkniederschlages durch Elektrolyse. Dr. L. Szirmay, Budapest.

Kl. 21c. T. 8264. Selbstthätige Anlassvorrichtung für Elektromotoren. J. J. Thoresen, Bygdö b. Christiania.

Kl. 12o. F. 13853. Verfahren zur Darstellung von Esterthioamiden der Phenylglycino-Karbonsäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 12o. F. 15783. Verfahren zur Darstellung einer Cyclogeraniolenkarbonsäure. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. Rh.

Kl. 12q. L. 16672. Verfahren zur Herstellung von Nitroderivaten aromatischer Amine aus den entsprechenden Phtalimiden. Dr. Rudolf Lesser, Berlin.

Kl. 48d. G. 16655. Verfahren zur Verzierung von Metallgegenständen durch Aetzen, Färben u. s. w. unter Benutzung einer zur Uebertragung der Muster dienenden lichtempfindlichen Schicht als Aetzgrund. Hans Götz, Nürnberg-Schweinau.

Kl. 21c. W. 19453. Vorrichtung zur Herstellung von elektrischen Stromschlüssen von beliebig regelbarer Dauer. O. A. Winkler, Ober-Loschwitz b. Dresden.

Kl. 21d. G. 16915. Verfahren, um die durch Patent 111810 geschützte Vorrichtung zum funkenlosen Umwandeln von Wechselstrom in Gleichstrom zu benutzen; Zus. z. Pat. 111810. Robert Grisson, Hamburg.

Kl. 48b. B. 32080. Vorrichtung zum Abstreifen des überflüssigen Zinks bei dem Verzinken von Draht. W. von Braneke, Ihmertarbach i. Westf.

Erteilungen.

Kl. 40a. 138808. Verfahren zur Darstellung möglichst kohlenstofffreier Metalle, Metalloide oder deren Verbindungen auf schmelzflüssigem Wege. E. W. Hopkins, Berlin.

Kl. 40a. 138867. Verfahren zur Cyanidlaugerei von Goldersen u. dgl. Cyanid-Gesellschaft m. b. H. Berlin.

Kl. 21b. 139169. Verfahren zur Herstellung einer wirksamen Masse für Sammlerelektroden. Paul Benda, Berlin.

Kl. 21h. 139170. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden; Zus. z. 123832. Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke A.-G. vorm W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 12l. 139389. Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mittels Quecksilberkathode. J. D. Gilmour, Glasgow.

Kl. 21a. 139399. Verfahren zum Telegraphieren mit Wechselstrom als Ruhestrom. The Rowland Telegraphie Company, Baltimore.

Kl. 21d. 139284. Verfahren zum Anlassen von Wechselstrom-Gleichstromumformern oder Synchronmotoren. Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21g. 139326. Verfahren zur Herstellung eines radioaktiven Metallüberzuges. Dr. Richard Sthamer und R. Kasch, Hamburg.

Kl. 40a. 139293. Verfahren zur Verhütung von Muffelrückständen der Zinkreduktionsöfen. A. Savelsberg, Ramsbeck i. W.

Kl. 47h. 139341. Sicherheitsauslösevorrichtung. Edmund Herbahn, Barmen.

Kl. 48a. 139372. Verfahren zur Verhütung des Reissens und Abrollens galvanoplastischer Niederschläge. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 48a. 139447. Verfahren, galvanische Metallniederschläge auf Celluloidgegenständen fester haften zu machen. A. Neahauer, R. Grotte und F. Kaloas, Tachau.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 188574. Kohlehalter für elektrische Projektionslampen mit am Lampenarm angelenkter, die Kohle festhaltender Feder. Paul Essig, Berlin, Charlottenstrasse 50.

Kl. 21f. 188600. Besonders isolierte, auf gemeinsamer Unterlage befestigte metallische Elektroden-Führung bei Bogenlampen mit nach unten gerichteten Elektroden. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim.

Kl. 21f. 188601. Drehstange zur Uebertragung der Bewegung bei drehbar gelagerten, nach unten gerichteten Elektroden von Bogenlampen. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim.

Kl. 21f. 188602. Mit Ansätzen versehene Kohlenführungen bei Bogenlampen mit nach unten gerichteten, gleichmässig nachgeschobenen Elektroden. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim.

Kl. 21f. 188676. Elektrische Bogenlampe mit nach unten gerichteten Kohlen und über dem Lichtbogen angeordnetem Teller mit einer die Wärme schlecht leitenden Bekleidung. K. Weinert, Berlin, Muskauerstrasse 32.

Kl. 21f. 188758. Bogenlampe für Projektionszwecke, mit Handeinstellvorrichtung und Regulierrichtung für Wechselstrom und Gleichstrom. C. Leyholds Nachfolger, Cöln a. Rh.

Kl. 21f. 188819. Bogenlampe mit parallel oder geneigt stehenden, die Brennenden nach unten gerichteten Elektroden mit Sparer und unterhalb des Flammenbogens liegenden Magnetpolen. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 78c. 188652. Tragbare Zündbatterie für Minenzündung mit über einander geschichteten Trockenelementen, deren Pole sämtlich nach einer Seitenwand des Apparates gerichtet sind. Wilhelm Denker, Gummersbach.

Kl. 78e. 188759. Elektrischer Glüh- oder Funkenzünder, bei welchem die Drahtenden durch einen Pflock aus nichtleitendem Eisen-Zement festgelegt sind. Oskar Fiedler, Kotzenau.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

IX. Jahrgang. Heft 12. März 1903.

DER NUTZEFFEKT ELEKTRISCHER ÖFEN.

Von *Joseph W. Richards.*

Ein elektrischer Ofen ist ein zur Hervorrufung einer chemischen Veränderung einer Substanz bestimmter Ofen, bei dem die zur Wirkung gelangende Wärme durch Umwandlung von elektrischer Energie geliefert wird. Da die Veränderung der zu bearbeitenden Substanz und die an ihr erzielte Wirkung auf Rechnung der erzeugten Wärme kommen, ist die Leistungsfähigkeit des Ofens oder sein Fassungsvermögen, gemessen durch die Menge des bearbeiteten Materials und des erhaltenen Produktes, mehr oder weniger der im Ofen entwickelten Wärmeenergie proportional. Ich sage »mehr oder weniger proportional«, denn die zur Erzeugung der betreffenden Veränderung in einem gegebenen Materialquantum nötige Wärme kann zwar eine völlig bestimmte Grösse sein; dabei bleibt doch der im Ofen entwickelte Wärmebetrag, der wirklich bei Erzeugung der Veränderung absorbiert oder angewandt wird, veränderlich und beträgt stets weniger als 100 Prozent, sehr oft aber ganz bedeutend weniger. Der derartig zur Erzeugung der nützlichen physikalischen oder physikalischen und chemischen Veränderung der Beschickung verwandte Betrag an Wärmeenergie des elektrischen Stromes ist das, was ich den Nutzeffekt des Ofens nenne.

Die nutzbar verwandte Wärme enthält nur den einen von zwei verschiedenen Faktoren oder auch beide zugleich. Der erste Faktor ist die zur Erwärmung der Beschickung auf die Temperatur des Ofens erforderliche Wärmemenge. Hier handelt es sich um eine physikalische Veränderung, die man bestimmt, indem man die Bestände der Beschickung, ihre spezifischen Wärmen im festen und auch im flüssigen Zustande und ihre latenten Schmelzwärmen, wenn sie geschmolzen werden, sowie auch die Temperaturen, auf die man sie erhitzt, in gebührende Rechnung setzt. Auf diese Weise erhalten wir die Wärmemenge, die erforderlich ist, um sie und also die ganze Beschickung auf die Arbeitstemperatur des Ofens zu bringen. Diejenigen von meinen Freunden, die mathematische Ausdrücke lieben, können diesen Satz mit Leichtigkeit in die Gestalt einer einfachen Formel kleiden, doch auch so, wie ich ihn eben ausgedrückt habe, ist er leicht verständlich. Bei manchen Arbeiten im elektrischen Ofen ist dies das einzige angestrebte Resultat und ist das Verhältnis dieser Wärmemenge zu der bei der Umwandlung des elektrischen Stromes in Wärmeenergie erzeugten der Nutzeffekt oder Wirkungsgrad des Verfahrens. Der zweite Faktor, der in vielen und eigentlich den meisten Fällen auftritt, ist die bei chemischen Reaktionen zwischen den Bestandteilen des Einsatzes absorbierte Wärmemenge, wenn sie auf den Reaktionspunkt, der zugleich die Temperatur des Ofens ist, erwärmt sind.

Hier stehen wir vor einer thermochemischen Frage. Der physikalische Zustand, der eine chemische Reaktion bedingt, ist gewöhnlich Fluidität, im Verein mit der den gasförmigen Reaktionsprodukten gewährten Möglichkeit, bald nach ihrer Bildung aus der Reaktionssphäre zu entweichen. Dies ist eine Bedingung, die der der Unlöslichkeit etwaiger Produkte in einer Lösung analog ist, ein Faktor, der gewöhnlich die chemische Reaktion innerhalb der Lösung erst bedingt, indem bald nach dem Entstehen die letzte Spur des neuen Produktes aus der Reaktionssphäre entfernt wird und daher dessen Bildung sich fortsetzen kann, wenn nur die geringste Tendenz zu seiner Erzeugung vorhanden ist. Die in dieser Weise in der Beschickung des elektrischen Ofens zustande gebrachten Reaktionen sind gewöhnlich solche, die Wärme absorbieren; die absorbierte Wärme muss durch den Ofen geliefert, d. h. der Stromenergie entnommen werden. Dieser Betrag muss dann der zur Erwärmung der Beschickung auf Reaktionstemperatur erforderlichen Wärme zugefügt werden; die Summe stellt die nutzbar verwandte Wärme dar, und ihr Verhältnis zu der gesamten Stromenergie ist das, was ich mit Nutzeffekt des Ofens bezeichnen möchte.

Der so erzielbare Nutzeffekt hängt von vielen Faktoren ab, die ich zum Teil anführe: Grösse des Ofens, Reaktionstemperatur, Schutz gegen Strahlung, Einrichtung der Stromklemmen, Art des Beschickens und Anstechens, Einrichtung im allgemeinen. Hiervon ist nun für die industrielle Praxis bei weitem am wichtigsten die Grösse des Ofens. Grosse Körper kühlen sich weit langsamer ab als kleine, und zwar deswegen, weil ihre Strahlungsfläche, durch die sie die Wärme verlieren, verhältnismässig so bedeutend kleiner ist. Ein aufgehängter Würfel aus irgend welcher Substanz von einem Meter Kante hat ein Volumen von einem Kubikmeter gegen sechs Quadratmeter strahlender Fläche; wenn seine Kante einen Decimeter beträgt, so besitzt er ein Volumen von einem Liter gegen eine sechs Quadratdecimeter messende Strahlungsfläche. Das heisst, er hat bei einem Tausendstel des Volumens ein Hundertstel der strahlenden Oberfläche. Wenn man dies anders ausdrücken will, so hat der grössere Würfel nur ein Zehntel der Strahlungsfläche des kleineren pro Einheit des Volumens oder Inhalts. Hieraus folgt, dass, wenn beide Würfel auf dieselbe Temperatur erwärmt sind, der grössere in einem gegebenen Zeitintervall pro Einheit des Rauminhalts nur den zehnten Teil soviel Wärme verliert, wie der kleinere. Wenn man daher mit einem Ofen bei gegebener fester Temperatur arbeiten will, so vermindert man die Verluste durch Ausstrahlung ganz beträchtlich, wenn man die Grösse des Ofens und den Massstab, nach dem man arbeitet, erhöht. Die Kapazität oder der Inhalt des Ofens nimmt etwa proportional dem Kubus der linearen Dimensionen zu; die strahlende Fläche, die den Wärmeverlust bedingt, nimmt dem Quadrat der linearen Dimensionen proportional zu; deswegen nimmt die relative Grösse der strahlenden Fläche pro Volumeinheit annähernd in demselben Verhältnis ab, in dem die Lineardimensionen zunehmen. Wenn man einen kreisförmigen Ofen von doppeltem Durchmesser und doppelter Höhe baut, so erhöht man sein kubisches Fassungsvermögen auf das Achtfache und seine Strahlungsfläche auf das Vierfache, und wenn man die achtfache Stromenergie benutzt, so hat man mit dem grösseren Ofen im Verhältnis nur etwa den halben Verlust durch Ausstrahlung. Diese Erwägung würde schon allein die Wahrscheinlichkeit nahe legen, dass, wenn ein elektrischer Ofen zu 100 Pferdekräften mit einem Nutzeffekt von 50 Prozent arbeitete, wobei die anderen 50 Prozent durch Ausstrahlung und Leitung verloren gehen, ein Ofen zu 800 Pferdekräften nach demselben System, der bei derselben Temperatur denselben Prozess ausführte, nur 25 Prozent verlieren und einen Nutzeffekt geben, würde, der annähernd 75 Prozent betrüge. Es ist denn auch ganz begreiflich, dass an der Grenze der Uebergang von einem Ofen, der einen bestimmten Prozess in kleinstem Maassstabe ausführt, zu einem anderen, der denselben in grösstmöglichem Massstabe bewirkt, eine Verwandlung des Nutzeffektes von 10 Prozent (und 90 Prozent Verlust) in einen solchen von 90 Prozent zur Folge haben dürfte, bei dem die Verluste also nur 10 Prozent betrügen. Mit der Vergrösserung des Massstabes, wo dies möglich ist, geht auch im allgemeinen grössere Gleichförmigkeit des Betriebes, bessere Regulierung der Temperatur und Kontrollierbarkeit des Prozesses Hand in Hand, so dass die meisten Wünsche industriellen Erfolges auf Vergrösserung der Oefen hinweisen, die man bis zu den weitesten Grenzen treiben sollte, die mechanische und physikalische Umstände gestatten.

Borchers hat die elektrischen Oefen in Widerstandsöfen und Bogenöfen eingeteilt, wobei erstere wieder in solche zerfallen, bei denen das zu erhitzende Material

durch seinen eigenen Widerstand erhitzt wird, und in solche, bei denen ein nahe befindlicher Leiter durch seinen Widerstand heizend wirkt; bei letztgenannter Klasse unterscheidet man wieder die Oefen, bei denen die Beschickung direkt in den Bogen eingebracht wird, von denen, bei denen die Strahlung des Bogens die Heizwirkung übernimmt. Für den Zweck unsrer Nutzeffektsberechnungen wollen wir jedoch die verschiedenen Prozesse je nach der Natur der in der Beschickung hervorgerufenen Veränderung einteilen und deswegen erstens einmal solche Prozesse unterscheiden, bei denen die Beschickung nur eine physikalische Veränderung erleidet, und zweitens solche, bei denen es sich sowohl um physikalische, als auch um chemische Veränderungen handelt. Die erste Klasse wurde dann diejenigen enthalten, bei denen die Beschickung einfach erhitzt wird, ohne dass es zum Schmelzen kommt, und ebenso auch diejenigen, bei denen der Rohstoff geschmolzen wird; die zweite würde diejenigen in sich begreifen, bei denen chemische Veränderung ohne Schmelzen der Beschickung vor sich geht, und auf der anderen Seite auch solche, bei denen zugleich ein Schmelzen stattfindet. Als typische Beispiele für diese vier Klassen möchten wir in derselben Reihenfolge erwähnen: das Graphitieren von Kohle, das Schmelzen von Thonerde, die Erzeugung von Carborundum und die Darstellung von Bariumoxyd.

Siemens versuchte, das elektrische Schmelzen von Stahl mit Hilfe des Lichtbogens industriell durchzuführen. Nach seinen Angaben wurden bei dem experimentellen Massstabe, den er benutzte, 50 Prozent der Wärmeenergie des Stromes verwertet. Da es sich dabei aber um einen kleinen Massstab handelt und nur zwei Pferdekräfte verwandt werden, hätte sicherlich durch Arbeit in grösserem Massstabe auch ein grösserer Wirkungsgrad erzielt werden können. Derartige Prozesse scheinen jedoch, wie wir später sehen werden, einen grösseren Nutzeffekt zu geben, als diejenigen, bei denen chemische Veränderungen mitspielen.

Einfaches Erhitzen ohne Schmelzen.

Als Beispiel hierfür wollen wir die Umwandlung der Anthracitkohle in Graphit im Acheson'schen Ofen wählen. Allerdings finden während dieser Umwandlung wahrscheinlich einige chemische Veränderungen statt, wie die allmähliche Bildung und Zersetzung von Karbiden; dieselben sind jedoch zu vernachlässigen, weil die positiven und negativen Wärmemengen einander ausgleichen; die Umwandlung der amorphen Kohle in Graphit ist eine Wärme entwickelnde Reaktion und muss deswegen als den Strom wirklich unterstützend betrachtet werden, was sich praktisch in der Verminderung unsrer Zahlen für den berechneten Nutzeffekt ausdrückt.

Die Daten sind folgende: 1000 Pferdekräfte verwandeln in zwanzig Stunden 12000 Pfund Anthrazit in 10000 Pfund Graphit, Angenommene Temperatur des Ofens: 3300° C., spezifische Wärme der Kohle bei dieser Temperatur 0,5; Umwandlungswärme 236,5 Kalorien pro Pfund (am.) als Einheit gebildeten Graphits.

(N. B. Der Bequemlichkeit wegen wollen wir Pfund-Kalorien [pro 1° C.] benutzen, da wir so alle für die Berechnung unsres Nutzeffekts nötigen Zahlen ohne Umrechnung der in amerikanischem Mass gegebenen Daten direkt erhalten.)

Wärme-Aequivalent des Stromes: 20000 Kal. pro Minute = 24000000 Kal. pro zwanzig Stunden.

Zur Erwärmung der Beschickung benutzte Wärme:

$$12000 \times 0,5 \times 3300 = 19800000 \text{ Kal.} = 82,5 \text{ Prozent.}$$

Wärme, die bei der Umwandlung in Graphit gewonnen wird:

$$10000 \times 236,5 = 2365000 \text{ Kal.},$$

oder ein numerisch 10 Prozent der vom Strom gelieferten Wärmemenge ausmachender Betrag.

Durch Strahlung und Leitung verlorene Wärme: 100 — 82,5 = 17,5 Prozent der Heizkraft des Stromes.

Nutzeffekt: Der wirklich verfügbare Betrag an Wärme war gleich 100 + 10 = 110 Prozent der Heizkraft des Stromes. Hiervon wurden 82,5 Prozent ausgenutzt, was einem Nutzeffekt von $\frac{82,5}{110} = 75$ Prozent entspricht.

Beim Acheson'schen Prozess des Graphitierens von Elektroden, der darin besteht, dass man diese kreuzweise in ein widerstandsfähiges Material einbettet, wird ein bedeutend kleinerer Betrag an Energie zur Graphitierung der betr. Gegenstände verwandt, weil die Widerstandssubstanz gleichfalls auf die Graphitierungstemperatur zu erwärmen ist. In diesem Falle ist die wirklich an die zu graphitierenden Kohlen gelieferte Wärme annähernd die Hälfte der gesamten von der Beschickung absorbierten Wärme und nur 38 Prozent der gesamten zur Verfügung stehenden Wärme.

Daten: 1000 Pferdekräfte graphitieren 7000 Pfund Elektroden, die in 7000 Pfund

Kohlenkörnern und Verkleidung eingebettet sind.

Stromenergie: 28800000 Pfund Kalorien.

Elektrodenwärme:

$7000 \times 0{,}5 \times 3300 = 11\,550000$ Kolorien.

Umwandlungswärme:

$7000 \times 236{,}5 = 1\,655\,500$ Kalorien.

Gesamte verfügbare Wärme: 30455000 Kalorien.

Netto-Nutzeffekt des Prozesses $\frac{11550000}{30455000}$ = **38** Prozent, die nutzbar angewandt sind.

Einfache Erwärmung zugleich mit Schmelzen.

Der Jacobs'sche Prozess des Schmelzens von kalziniertem Bauxit kann zur Veranschaulichung dienen. Derselbe besteht einfach darin, dass in einem zylindrischen Gefäss mit dem Lichtbogen die Schmelzung vorgenommen wird.

Stromenergie: 215 Pferdekräfte während 14 Stunden = 3612000 Pfund-Kalorien.

Beschickungswärme: Die Wärme, die flüssige Thonerde absorbiert, ist experimentell nicht bestimmt worden. Wenn man die Wärme der flüssigen Schlacken und die Temperatur des Ofens in Rechnung zieht, so lässt sich ein wahrscheinlicher Wert von 880 Pfund-Kalorien pro Pfund flüssige Thonerde finden. Nach dieser Annahme wäre der Wärmeinhalt von 3000 Pfund der Beschickung 2640000 Kalorien = **74** Prozent der gesamten verfügbaren Energie.

Erwärmung und chemische Veränderung ohne Schmelzen.

Die Fabrikation von Karborundum liefert ein gutes Beispiel. Eine Mischung von Kohle, Kieselerdensand und Salz wird durch die Glut eines leitenden Kohlenkernes erhitzt, bis das Salz sich verflüchtigt und die meisten metallischen Verunreinigungen als Chloride mitgenommen hat; die Kieselerde wird reduziert und verbindet sich mit dem vorhandenen Ueberschuss an Kohlenstoff zu Siliciumkarbid. Der Ofen ist 20 Fuss lang, und 1000 Pferdekräfte Strom gingen sechsunddreissig Stunden lang hindurch.

Beschickung.

1000	Pfund	Kohle als Heizkerne.
7200	"	" Beschickung.
12000	"	Kieselerde als Beschickung.
3000	"	Salz " "
7000	"	gebildetes Silicium-Karbid.

Annahmen: Ofentemperatur 3000° C.; spezifische Wärme des Kohlenstoffs 0,5; der Kieselerde 0,25; des Salzes 0,2. Bildungswärme der Kieselerde = 200000 Kalorien (pro 60 Pfund), von Kohlensäure = 29000 Kalorien (pro 28 Pfund), während die von Siliciumkarbid einen kleinen, aber positiven Wert hat, den man als gleich 2000 Kalorien (pro 40 Pfund) annehmen kann. Ferner nehmen wir an, dass nur der wirklich reduzierte Teil der Beschickung auf die volle Temperatur des Ofens erwärmt wird; die in das unreduzierte Rohmaterial, die Füllmasse, gehende Wärme wird nicht im Nutzeffekt mit einbegriffen. Angenommene Reaktion:



$$3C + SiO_2 = CSi + 2CO.$$

Wärmeenergie des Stromes: 1000 Pferdekräfte während 36 Stunden = 45620000 Pfund Kalorien.

Bei Erwärmung des reduzierten oder verflüchtigten Teiles der Beschickung absorbierte Wärme: 7300 Pfund Kohle = $7300 \times 0{,}5 \times 3000 = 10\,950\,000$ Kalorien; 10500 Pfund Kieselerde = $10\,500 \times 0{,}25 \times 3000 = 7\,875\,000$ Pfund Kalorien; beim Verflüchten des Salzes $3000 \times 50 = 150\,000$ Kalorien. Zusammen 18975000 Kalorien = 42 Prozent der Stromenergie.

Wärme absorbiert bei chemischen Reaktionen: die Wärme, die nötig ist, um ein Molekulargewicht Kieselerde zu spalten, beträgt 200000 Kalorien; die Bildung von einem Molekulargewicht Siliciumkarbid und zwei Molekulargewichten Kohlensäure liefert uns 60000 Kalorien; bleibt ein Fehlbetrag von 140000 Kalorien pro Molekulargewicht des gebildeten Karbids oder 3500 Kalorien pro Pfund Karbid, oder endlich 24500000 Kalorien für die gesamten 7000 Pfund Karbid = 5,35 Prozent der gesamten Stromwärme. Dieser Wert ist zu hoch, und zwar haben wir die Bildungswärmen bei gewöhnlicher Temperatur benutzt, während die Reaktion bei hoher Temperatur mit Asorption von weniger Wärme stattfindet. Wieviel Wärme absorbiert wird, kann durch folgende Erwägungen bestimmt werden: Der berechnete Betrag ist die theoretische Absorption bei gewöhnlicher Temperatur. 42 Prozent der Stromenergie sind erforderlich, um die Beschickung auf die Reaktionstemperatur zu erwärmen, und doch enthalten die Reaktionsprodukte Siliciumkarbid und Kohlensäure, einen weit geringeren Wärmebetrag als wahrnehmbare Wärme; die Differenz zwischen der zur Erwärmung der Beschickung auf Reaktionstemperatur erforderlichen und der wahrnehmbaren Wärme der Reaktionsprodukte bei derselben Temperatur stellt die Grösse dar, um welche die bei der Reaktion absorbierte Wärme abgenommen hat, ent-

sprechend der höheren Temperatur, bei der dieselbe stattfindet. Nun ist der Wärmeinhalt der 7000 Pfund Siliciumkarbid etwa 7000 × 0,3 × 3000 = 6 300 000 Kalorien, derjenige, der 9800 Pfund Kohlensäure 2 200 000 Kalorien, was für die Produkte einen Gesamtbetrag von 8 500 000 Kalorien liefert. Da 18 975 000 Kalorien erforderlich waren, um die Beschickung zu erwärmen, ist die Differenz von 10 475 000 Kalorien verschwunden und zur Förderung der chemischen Reaktion verwandt worden. Die chemische Reaktion hat daher von aussen 24 500 000 — 10 475 000 = 14 025 000 Kalorien = 34,5 Prozent von der Stromenergie absorbiert.

Nutzeffekt: Erwärmung der Beschickung, 42 Prozent + 34,5 Prozent, die bei der chemischen Reaktion absorbiert werden = **76,5** Prozent Nettowert des Nutzeffekts.

Erhitzen mit gleichzeitigem Schmelzen und chemischer Reaktion.

Für diese Art Prozesse im elektrischen Ofen giebt es zahlreiche Beispiele, bei denen es sich besonders um Reduktionen zu Metall oder zu anderen Metallverbindungen handelt. Das Verfahren der »United Barium Co.« bietet ein gutes Beispiel: hier wird Bariumsulfat mit einer kleinen Kohlenmenge gemischt und die Beschickung zu einer Mischung von Bariumsulfid und -Oxyd reduziert. Die Berechnung wird jedoch dadurch verwickelt, dass die chemische Reaktion bei der Ofentemperatur ganz bedeutend weniger Wärme absorbiert, als man für gewöhnliche Temperatur berechnet, wie man daraus ersieht, dass der ohne Berücksichtigung dieses Umstandes berechnete Nutzeffekt über 100 Prozent ausmacht. Die spezifische Wärme des Produkts ist unbekannt, ebenso wie seine veränderliche Zusammensetzung, so dass es unmöglich ist, die verlangte Korrektion anzubringen.

Die Darstellung von Calciumkarbid bietet einige interessante Daten und kann zur Veranschaulichung dieser Art von Prozessen verwandt werden. Wenn wir eine Produktion von 4 Tonnen pro 1000 Pferdekräfte täglich oder 250 Pferdekraft-Tagen pro Tonne und eine Temperatur von 2750° C. annehmen und die Bildungswärmen bei gewöhnlicher Temperatur benutzen, erhalten wir:

Wärmeenergie des Stromes: 250 Pferdekräfte pro Tag = 7 200 000 Pfund Kalorien.

Bei Erwärmung der Beschickung absorbiert: 2000 Pfund Kalk = 2000 × 0,25 × 2750 = 1 375 000 Kalorien; 1500 Pfund Koaks = 1500 × 0,5 × 2750 = 2 062 500. Summa 3 437 500 Kalorien.

Bei der chemischen Reaktion absorbiert: Bei der Bildung von 64 Teilen Karbid stellt sich die Wärmeberechnung folgendermassen:

Zersetzung von 56 Teilen Kalk	130 500 Kal.
Bildung von 64 Teilen Karbid	7 250
Absorbierte Wärme . . .	137 750 Kal.
Bildung von 28 Teilen Kohlensäure	29 400
Nettowert d. Wärmeabsorption	108 350 Kal.
Absorbiert pro Einheit Karbid	1 690 »
Absorbiert pro Tonne Karbid	3 380 000 »

Diese Zahl ist vielleicht zu hoch, ebenso wie die für die Bildung von Karborundum berechnete; wir besitzen jedoch nicht die für weitere Korrektionen erforderlichen Daten. Die Gesamtsumme der zur Erwärmung der Beschickung nötigen und bei chemischen Reaktionen absorbierten Wärmemengen beträgt 6 817 500 Kalorien oder fast 95 Prozent, was sicherlich zu hoch ist. Die Annahme eines wahrscheinlichen Wertes für die spezifische Wärme des Karbids würde diese Zahlen ganz bedeutend verändern; die bei der Reaktion absorbierte Wärme würde dann nur 14 Prozent des gesamten Heizeffekts ausmachen und bei Addition zu den zum Vorwärmen der Beschickung erforderlichen 48 Prozent einen Netto-Nutzeffekt von 62 Prozent ergeben.

Die mangelnde Kenntnis der spezifischen Wärmen dieser Produkte des elektrischen Ofens bei hoher Temperatur bedeutet eine entschiedene Lücke. Wenn dieselben bekannt sind, können unsere Rechnungen mit weit grösserer Genauigkeit ausgeführt werden.

Das Nettoergebnis scheint jedoch auf einen industriellen Nutzeffekt von 60 bis 75 Prozent hinzuweisen, wenn man meiner Angabe gemäss mit Oefen zu 200 bis 1000 Pferdekräften rechnet. Der Wert einer derartigen angenäherten Zahl ist der, dass ein jeder bei der Einrichtung des elektrischen Ofens für einen bestimmten Prozess im Stande sein muss, die zu erwartende angenäherte Produktion zu berechnen oder, wenn er eine bestimmte Produktion erzielen will, einen Anhalt hat zur Bestimmung der angenäherten Grösse und Kapazität der notwendigen Oefen.

Ich habe diejenigen Fälle unberücksichtigt gelassen, in denen Elektrolyse stattfindet bei Verwendung von geschmolzenen Elektrolyten, weil dort die Produktion der benutzten Stromintensität und nicht der gesamten Stromenergie proportional ist und man nur mit Gleichstrom arbeiten kann. Es handelt

sich dabei um im wesentlichen rein elektrolytische Prozesse, bei denen der Heizeffekt des Stromes unvermeidbar und nur ein Nebenumstand bei dem eigentlichen Prozess der Elektrolyse ist; derartige Prozesse müssen daher von dem, was man unter den Prozessen des elektrischen Ofens versteht, ausgeschlossen werden, wenn die Bezeichnung ihre Individualität behalten und eine wohl definierte Klasse bezeichnen soll.

Die Betrachtungen, welche derartige elektrolytische Prozesse mit geschmolzenen Salzen betreffen, können in ähnlicher Weise durchgeführt werden, wie obige Rechnungen, wenn man die bei der elektrolytischen Zersetzung und sekundären Reaktionen absorbierte Energie als latent gewordene und nutzbar gemachte Arbeit in Rechnung zieht. Ich habe als Beispiel die Elektrolyse des geschmolzenen Natriumchlorids nach dem Acker'schen Verfahren in folgender Weise durchgerechnet:

8200 Amp. werden durch ein Gefäss geschickt, worin 36,5 Pfund Natriumchlorid pro Stunde elektrolysiert werden. Der Potentialabfall beträgt 6,5 Volt, wovon 3,5 zur elektrolytischen Zersetzung verwandt werden. Wir können daher sofort sagen, dass $\frac{3,5}{6,5} = 54$ Prozent der Stromenergie nutzbar zur Zersetzung des Elektrolyten angewendet werden. Ausserdem müssen 36,5 Pfund Salz pro Stunde geschmolzen werden. Die gesamte Stromenergie, 8200 Amp. auf 6,5 Volt Potentialfall, ist gleich 85300 Pfund-Kalorien pro Stunde. Das Salz verlangt zum Schmelzen und zur Erwärmung auf 850° folgende Wärmebeträge:

Zur Erwärmung auf den Schmelzpunkt . . . . 775°,
$0,25 \times 775 = 143,5$ Kal.
Latente Schmelzwärme . . . = 40,0 »
Zur Erwärmung auf 850°
$0,3 \times (850-775)$ . . . = 22,5 »
Gesamtbetrag pro Pfund Salz = 206,0 Kal.
pro 36,5 Pfund Salz . . . = 7.519 »

Diese Grösse macht daher $\frac{7519}{85,300} = 9$ Proz. von der gesamten Wärmeenergie des Stromes aus.

Nutzeffekt: Die Summe von 9 und 54 ergiebt 63 Prozent der Stromenergie, die nutzbar angewandt sind. Von der gesamten, durch den Widerstand des Elektrolyten wirklich erzeugten Wärwe werden $9 \times \frac{6,5}{3} = 19,5$ Prozent zum Schmelzen des frisch zugefügten Salzes absorbiert, während 80,5 Prozent durch Strahlung und in der hohen Temperatur der Produkte verloren gehen.

ELEKTROLYSATOR ZUR HERSTELLUNG VON BLEISCHWAMM.

Von *Dr. D. Tommasi.*

Dieser Elektrolysator besteht aus einem rechtwinkligen Troge, welcher eine Lösung von Bleinatriumdoppelacetat enthält, mit Zusatz von gewissen Verbindungen, deren Zweck es ist, den elektrolytischen Widerstand des Bades zu vermindern und die Bildung von Bleisuperoxyd zu verhindern. In dieses Bad tauchen zwei Bleianoden; mitten zwischen beiden Anoden steht die Kathode, die durch eine Metallscheibe dargestellt wird, welche in rotierende Bewegung gesetzt werden kann. Die Scheibe taucht nicht vollständig in das Bad, sondern nur mit einem Teil ihrer Oberfläche, derart, dass jeder Teil der eingetauchten Zone der Scheibe sich abwechselnd an der Luft und in der als Elektrolyt verwandten Flüssigkeit befindet. Der aus der

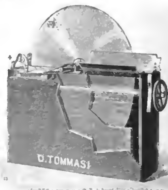


Fig. 117. Elektrolyseur Tommasi.

Trogflüssigkeit herausragende Teil der Scheibe geht infolge seiner Rotationsbewegung zwischen zwei Reibevorrichtungen hindurch, welche die Form von Schabemessern haben und dem Zwecke dienen, nicht nur den Bleischwamm[1]) zu entfernen, sondern auch die Oberfläche der Scheibe zu entpolarisieren. Geeignet angebrachte Rinnen nehmen das losgelöste Metall der Scheibe auf und führen es nach einem Behälter, woselbst es gesammelt wird.

Das elektrolytische Blei zeigt das Aussehen einer schwammigen, aus einer Menge kleiner, sehr leichter und plastischer Krystalle bestehenden Masse. In diesem Zustande stellt das Blei eine vorzügliche aktive Masse für Akkumulatoren vor und zwar für alle Systeme, ganz besonders jedoch für den im vorigen Hefte besprochenen Tommasi'schen Akkumulator. Die hohe Plastizität dieses Bleis ermöglicht nämlich ein leichtes Auftragen auf die Akkumulatorelektroden, und infolge seiner äusserst feinen Verteilung ist es eine zur schnellen Umwandlung in Bleisuperoxyd unter der Einwirkung des elektrischen Stromes in ganz hervorragendem Masse geeignete Substanz.

[1]) Wenn das Blei Silber enthält, so setzt sich dieses im Bade unlösliche Metall am Boden des Troges in einem zu seiner Aufnahme bestimmten durchlöcherten Behälter nieder.

PUMPEN UND SONSTIGE HÜLFSAPPARATE FÜR ELEKTROLYTISCHE ANLAGEN.

Von *D. H. Browne.*

Die erfolgreiche Leitung eines jeden elektrochemischen Prozesses hängt nicht nur von der Sorgfalt ab, mit der die elektrotechnische Seite der Aufgabe behandelt wird, sondern in hohem Grade auch von den einschlägigen mechanisch-technischen Fragen und den Mitteln, die vorgesehen sind, um die Lösungen nach den elektrolytischen Bädern zu fördern und die Produkte derselben zu behandeln.

In der Hoffnung, dass eine Aufführung gewisser von mir selbst begangener Missgriffe andere von denselben Irrwegen wird abbringen können, habe ich hier ein Bild von unseren Versuchen über Pumpen, Heizapparate und andere mechanische Fragen geben wollen.

Am allerschwierigsten zu behandeln ist wohl eine warme konzentrierte Lösung von Kupfer- und Nickelchlorid. Wenn die besonderen Vorteile einer derartigen Flussigkeit durch Zufügung von etwas freiem Chlor, ein wenig Salzsäure und einem gehörigen Posten Beimengungen, wie Sand, Graphit, Kupfersulfid, Metallteilchen, Holz- und Baumwollabfälle, noch erhöht werden, so ist die Frage der Behandlung einer solchen Lösung nicht mehr mit ungemischtem Vergnügen zu lösen. Mehrere Jahre lang hatten wir mit derartigen Lösungen zu arbeiten und nehmen daher an, dass die bei dieser Gelegenheit gemachten Erfahrungen ein gewisses allgemeines Interesse haben dürften.

Vor etwa acht Jahren machten wir die erste praktische Erfahrung in dieser Hinsicht durch einen ausländischen Gelehrten, der zur Zeit eine Methode für unmittelbare Läuterung von Kupfer und Nickel aus ihren Rohsteinen praktisch ausnutzte. Um seine Lösung geeignet zu behandeln, hatte dieser Herr eine ganze Sammlung von Pumpen, Heizvorrichtungen und Filterpressen mitgebracht, die zum Teil historisches Interesse verdienen.

Die von ihm benützte Pumpe war von der Scheidewandform und bestand aus einem kleinen senkrechten Dampfzylinder, durch dessen beide Enden eine Kolbenstange ging. Diese war oben mit einem Schwungrad und unten mit einem bronzenen Pumpenplunger verkuppelt. Dieser Plunger arbeitete in einem in einen scheibenförmigen Fuss auslaufenden Zylinder, durch den eine weiche Kupferplatte quer hindurchging. Darunter war ein anderer Zylinder angebracht, der mit Hartgummi verkleidet und mit Kugelventilen und Einlass- und Austrittröhren versehen war. Der bronzene Plunger, der in Wasser arbeitete, teilte seine Bewegung durch die Scheidewand hindurch der Lösung in dem darunter befindlichen gummiverkleideten Zylinder mit.

Als ich diesen Apparat zum ersten Mal sah, war derselbe gerade dabei, durch eine Filterpresse hindurch eine Lösung von Nickelchlorid mit Eisenhydratgehalt hindurch zu treiben; wie ich später festgestellt habe,

glückt diese Operation am besten bei einem starken Druck. Um eine Beschädigung der Scheidewand zu vermeiden, war die Maschine mit einem Sicherheitsventil versehen. Zuerst arbeitete die Pumpe recht gut; als jedoch der Druck zunahm, versagten die Kugelventile.

Eine derartige Pumpe mit Scheidewand ist ohne Zweifel dort, wo sie am Platze ist, recht nützlich. In Verbindung mit einer Filterpresse erinnerte sie mich jedoch lebhaft an die Erklärung, die einer von den alten Kirchenvätern von Ebbe und Flut gegeben hat. Derselbe behauptete, dass diese rätselhafte Bewegung des Meeres durch das abwechselnde Einsaugen und Ausspeien des Leviathans entstünde.

Um die elektrolytische Lösung zu erwärmen, benutzte derselbe Herr einen mit Porzellan verkleideten und mit einem Dampfmantel versehenen Kessel, der etwa zwei Fuss im Durchmesser fasste und von fast halbkugelförmiger Gestalt war. Eine weiss glasierte Schaufel, die durch ein konisches Räderwerk betrieben wurde, erhielt den Kesselinhalt in Bewegung und mischte den zerkleinerten Rohstein mit den einzelnen Chloriden, die seine Zersetzung bewirken

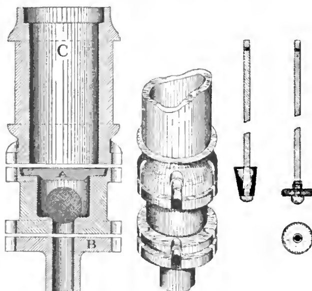


Fig. 118.

sollten. Dieser Apparat war natürlich zu schön, als dass er hätte halten können. Es vergingen denn auch nur wenige Tage, bis die schützende Glasur an einzelnen Stellen abgesprungen war, das Kupfer auf das darunter liegende Gusseisen einwirken und das Chlor das Uebrige thun konnte.

Nachdem besagter Herr in sein Heimatland zurückgekehrt war, mussten wir ohne seine Beihulfe zusehen, mit unseren Pumpen fertig zu werden. Das Erste, was wir thaten, war, dass wir dieselben vollständig verwarfen. Da wir keine beweglichen Teile haben wollten, bestellten wir ein Paar steinerne Windkästen. Dieselben wurden zum Schutze mit Stroh und Holzspänen umgeben und in eine unterhalb des Bodens angebrachte Kiste eingesetzt. Die Luft wurde durch eine etwa 1 Zentimeter im Durchmesser fassende Röhre zugeführt. Ein junger Bursche, der den Apparat zu bedienen hatte, musste den Kasten vermittelst eines biegsamen Schlauches füllen, die Zulassröhre verschliessen, Luft von der Verdichtungspumpe einlassen und so die Flüssigkeit hinaufbefördern. Dieser Apparat arbeitete zwar langsam, aber recht gut; natürlich war dies Verfahren auch nicht billig, da ein Arbeiter vollständig damit beschäftigt war. Eines schönen Tages verstopfte sich jedoch das Einlassrohr mit etwas Holzspänen und der ganze schöne Apparat ging entzwei.

Wir versuchten es nun mit einer steinernen Saugpumpe (siehe Fig. 118), auf deren Konstruktion wir alle mögliche Mühe verwandten. Dieselbe besteht aus drei Teilen: einem Zylinder *C*, einem Ventilkasten, worin eine Gummikugel durch eine Steinplatte *A* festgehalten wird, und einem Saugende *B*, über das ein Weichgummifutteral geschoben ist. Die Saugröhre kann aus Holz oder auch aus schwerem Gummischlauch sein, wenn eine biegsame Verbindung erwünscht ist. Die Kolbenscheibe dieser Pumpe, die uns ganz besonderes Kopfzerbrechen kostete, war ursprünglich aus Weichgummi, wurde aber bald durch eine solche aus Holz, und zwar am besten gemasertem Ahornholz, ersetzt; in derselben waren sechs $2^1/_2$ cm weite Oeffnungen angebracht, und darüber kam eine $^1/_2$ cm dicke Gummischeibe. Eine derartige Pumpe ist ganz ausserordentlich zweckmässig, wenn es darauf ankommt, grössere Lösungsmengen auf eine Höhe von etwa 3 Meter zu befördern.

Wenn wir auf ein höheres Niveau pumpen wollten, konnten wir hingegen nichts damit anfangen und mussten uns daher nach einem besseren Verfahren umsehen. Wir kauften nun eine Hartgummipumpe mit Dampfbetrieb, die zunächst, d. h. solange als unsere Lösungen noch rein und kalt waren, auch recht gut arbeitete, die aber zu versagen anfing, sobald dieselben eine Temperatur von auch nur 60° angenommen hatten. Dann schwoll nämlich der Zylinder dort, wo die Kompression stattfand, ganz unförmig auf. Da wir fürchten mussten, dass bei noch höherer Temperatur sich der Zylinder schliesslich in eine Kugel auflösen würde, so brachten wir eine Kühlvorrichtung an, hatten jedoch auch bei kalten Lösungen manche Mühe mit dem sonst vorzüglich arbeitenden Apparat, da durch etwaige feste Teilchen die Innenseite des Zylinders schnell abgenutzt wurde.

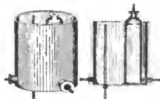


Fig. 119.

Fig. 119 stellt das Produkt unseres erfinderischen Geistes dar, das wir zur Zeit zur Wärmung der Lösungen anwandten. Die zu erhitzende Lösung wurde durch den Napf gepumpt und floss an dem Schnabel nach dem Plattierungsbade über. In dem Vorratsnapf stand das, was wir mit »Ricinusölflasche« zu bezeichnen pflegten. Diese Vorrichtung war aus Steinzeug und war mit einer Flantsche versehen, die für Verbindung mit dem Dampfe sorgte; ein Austrittsrohr

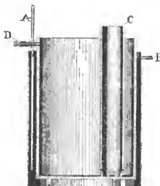


Fig. 120.

für kondensiertes Wasser war am Boden angebracht. Ein Dampfdruckmesser wurde auf einem Druck von etwa 2 Atmosph. erhalten. Dieser Wärmeapparat arbeitete zur grössten Zufriedenheit etwa drei Tage lang; dann wurde er das Opfer einer Explosion. Am folgenden Tage setzten wir daher einen kleinen, nicht unbrauchbaren Apparat zusammen, der in Fig. 120 zu sehen ist. Ein kreisförmiger Eisentrog enthält einen Steintopf von etwa 65 cm Durchmesser und ist mit Wasser gefüllt, das durch das Dampfrohr *A* kochend erhalten wird und an dem Rohr *B* überfliesst. Die Lösung wurde von der Pumpe aus nach dem Mittelrohr *C* geführt, von dessen Boden es nach oben nach dem Ausflussrohr *D* floss. Diese Heizvorrichtung ist meiner Meinung nach das Beste, was es giebt, um kleinere Mengen Lösung auf 40—50° zu erwärmen.

Zur selben Zeit etwa begannen wir uns eingehend mit der Frage der Abdampfung und Kondensierung grösserer Lösungsmengen zu beschäftigen. Nachdem wir mit einem Abdampftiegel aus Beton nur einige Monate lang befriedigende Erfahrungen gemacht hatten, konstruierten wir, um die bei dieser Vorrichtung unvermeidliche Bildung von Salzkrusten an der Oberfläche der Flüssigkeit zu verhindern, einen Abdampfapparat, bei dem eine sehr dünne Lösungsschicht einem Strome heisser Luft ständig ausgesetzt ist. Dieser Apparat ist in Fig. 121

dargestellt und besteht aus einem 4,5 Meter langen und 1,8 Meter im Durchmesser fassenden eisernen Kessel, der an seinem oberen Ende durch einen kreisförmigen Schnabel *A* und am unteren Ende durch einen flachen Schnabel *B* geschlossen ist. Dieser Kessel ist mit Ziegeln und Zement verkleidet und wird durch die peripherische Triebvorrichtung *C* in Umdrehung versetzt. Vom Ziegelofen *D* aus geht ein durch einen Oelbrenner her-

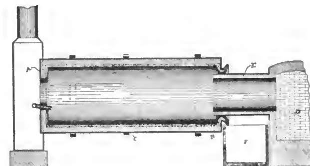


Fig. 121.

vorgerufener Luftstrom in den Abdampfapparat hinein und trifft dort oben auf eine unaufhörlich nach oben gezogene Flüssigkeitsschicht. Alle Krystalle, die sich ausscheiden, bleiben suspendiert und werden nach dem Trog *F* mitgeführt, wo sie sich niedersetzen, während die Lösung weiter nach dem Pumpenschacht geht. Wir regulierten den Luftstrom derart, dass die austretenden Gase mit Feuchtigkeit nahezu gesattigt waren. Wir können

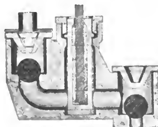


Fig. 122.

nunmehr 1000 Liter Wasser pro Stunde abdampfen bei einem Oelverbrauch von 90 Litern. Ganz offenbar würde sich der Betrieb sparsamer gestalten lassen, wenn man den Kessel viel länger und schmäler baute. Doch jedenfalls ist mit der oben beschriebenen Vorrichtung eine befriedigende Lösung des Problems gefunden.

Ueber unseren Versuchen mit Windkästen und Saugpumpen vergassen wir jedoch keineswegs unsere gute alte steinerne Druckpumpe. Durch Zufall kamen wir darauf, dass man ein zerbrochenes Druckrohr verschienen und in einen Zementguss einsetzen kann, ganz wie ein gebrochenes Bein, ohne dass es darum verworfen zu werden braucht. Im Gegenteil funktionierte die Pumpe vorzüglich, wenn sie auch ganz in Zement eingebettet war. Diesen Umstand benutzten

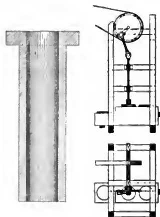


Fig. 123.

wir, um die eisernen Verbindungsstücke, mit denen solche Pumpen zusammengehalten werden, entbehrlich zu machen, und konstruierten eine aus drei Teilen bestehende Pumpe, die eigentlich einen einzigen Steinblock ausmachte.

Vor etwa einem Jahr haben wir verschiedene Pumpen von der in Fig. 122 wiedergegebenen Form anfertigen lassen. Dieselben sind aus einem Stück und daher sehr leicht in einem Betonblock zu montieren. Ein Ende ist mit einer Kugel-Reguliervorrichtung versehen, die zugleich auch als Ausflussöffnung dient. Das Austrittsrohr ist hiermit vermittelst einer flachen Flantsche und eines Hartgummikegels verbunden. Um die Reguliervorrichtung und den Kolbendeckel festzuhalten, benutzten wir eine schwere gusseiserne Platte. Diese Pumpvorrichtung ist durchaus kompakt und ausserordentlich zweckdienlich.

Als Saugpumpe benutzen wir in einigen Fällen die in Fig. 123 dargestellte von Remmey gebaute Form. Dieselbe besitzt vier senkrechte Pfosten, welche die Führungen für die Plungerstange tragen. Vermittelst der mit Einschnitten versehenen Vorderplatte kann man die Länge des Pumpenhubes regulieren, und mit Hülfe einer Rollenkuppelung kann man eine beliebige Pumpe auf der betreffenden Linie zum Stehen bringen oder in Gang setzen, ohne dass die anderen dabei beteiligt wären.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1902.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Hilfsapparate.

Unangreifbare Anoden sind in einer grossen Anzahl technischer Prozesse nicht zu umgehen und darum sind die Bemühungen der Erfinder unablässig darauf gerichtet, solche Elektroden von grösstmöglicher Dauer und niedrigem Herstellungspreise zu finden. Vorläufig kommen nur Platin und Kohle in Betracht. Ueber die Eignung derselben zu verschiedenen Prozessen sind eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht worden. So studierte F. Foerster[124]) das Verhalten von künstlichem Graphit der International Acheson Graphite Company und von Platiniridium unter den verschiedensten Bedingungen. Es zeigte sich dabei, dass der Graphit im Grossen und Ganzen die amorphe Kohle an Widerstandsfähigkeit übertrifft. Bei der Elektrolyse von Chlornatrium werden etwa 7% der Stromarbeit auf den Angriff der Anode verwendet, in schwefelsaurer Lösung verhält sich die Graphitelektrode ebenso wie eine aus amorphem Kohlenstoffe, während in alkalischer Lösung fast kein Angriff eintritt, im Gegensatz zur amorphen Kohle, welche braune alkalilösliche Oxydationsprodukte liefert. Was das Platiniridium anbelangt, so sind von Heraeus neue Folienelektroden hergestellt worden, die bei einer Gesamtoberfläche von 2 qdm nur 2 g Platiniridium (90% Pt, 10% Ir) wiegen. Dieselben erwiesen sich bei der von Foerster vorgenommenen Untersuchung als vollständig unangreifbar bei der Darstellung von Kaliumchlorat durch Elektrolyse einer neutralen mit Chromat versetzten Kaliumchloridlösung. Eingehendere Studien über solche Heraeus'sche Platinfolienelektroden machte P. Denso[125]). Aehnliche Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platin- und Platiniridiumelektroden wurden von F. Bran[126]) ausgeführt.

Eine originelle röhrenförmige Elektrodenschutzvorrichtung hat A. Nettl erfunden (D.R.P. 125 882)[127]). A. Ricks hat sich eine stromleitende Verbindung zweier Elektroden mittelst eines U förmig gebogenen aus einem Stück bestehenden Stromleiters patentieren lassen (D.R.P. 116412)[128]). Um die zur Zuleitung des Stromes zu Platinelektroden dienenden Kupferdrähte vor der elektrolytischen Stromwirkung zu schützen, werden diese in eine Schutzhülle aus Glas eingebracht und mit Asphalt und Harz fest eingegossen. (D.R.P. 124404)[129]). Eine kuhlbare Elektrodenfassung für die Strom-Zu- und -Ableitungen bei elektrischen Oefen hat R. Ch. Contardo (D.R.P. 124788)[130]) konstruiert. Ein Diaphragma für Säure-Alkali-Ketten, bestehend aus einem durchlöcherten Celluloidcylinder, welcher mit Pappe und mit einer Gewebeschicht umgeben ist, hat J. P. Fontaine angegeben (D.R.P. 116412)[131]).

124) Zts. f. E. VIII, 143.

125) Zts. f. E. VIII, 147.
126) Zts. f. E. VIII, 197.
127) Diese Zeitschr. IX, 112.
128) Diese Zeitschr. VIII, 236.
129) Diese Zeitschr. IX, 44.
130) Diese Zeitschr. IX, 91.
131) Diese Zeitschr. VIII, 236.

Ein neues Silbervoltameter von P. Farup[132]) benützt als Elektrolyten anstatt der gewöhnlichen Silbernitratlösung eine cyankalische Silberlösung, um das Silber in kompaktem Zustande festhaftend zu erhalten. Bei diesem Voltameter muss aber der Sauerstoff vollkommen ausgeschlossen sein, weil durch Lösung von Silber zu niedrige Werte erhalten werden würden. Einen einfachen Flüssigkeitswiderstand zum Laboratoriumsgebrauch hat R. Abegg[133]) angegeben; derselbe dient zur Reduktion hoher Spannungen bei Benutzung schwacher Ströme und besteht aus einem Rohr von U-Form, in welches ein geeigneter Elektrolyt eingefüllt werden kann.

Die Gleichrichtung von Wechselströmen besonders für elektrochemische Zwecke hält immer noch das Interesse der Erfinder rege, wie aus einer Anzahl von neuerdings erfundenen Anordnungen zu diesem Zwecke hervorgeht. A. Nodon (D. R. P. 121812)[134]) verwendet hierzu eine Lösung von phosphorsaurem Ammon und Elektroden aus Zinkaluminium und Kohle. Siemens & Halske (D. R. P. 125769)[135]) bedienen sich als Elektrolyten einer Lösung von Magnesiumbikarbonat oder Calciumbikarbonat. An Stelle solcher elektrolytischen Kondensatoren benutzt F. J. Koch[136]) eine mechanische Vorrichtung in Form eines synchron arbeitenden Unterbrechers, mit einem polarisierten Relais für starke Ströme und grosse Wechselzahlen, wie sie bei technischen Wechselströmen vorliegen.

Für den Betrieb von Induktionsapparaten werden vielfach elektrolytische Unterbrecher benützt, weil sie eine ausserordentlich grosse Unterbrechungszahl ergeben. A. Wehnelt, der Erfinder des elektrolytischen Unterbrechers, hat sich eine Verbesserung desselben patentieren lassen (D. R. P. 127978)[137]), durch welche die vom Elektrolyten benetzte Drahtfläche immer gleiche Grösse beibehält, trotzdem der Platindraht dabei verstäubt. Denselben Zweck erreicht F. Dessauer dadurch, dass er den von Glas oder Porzellan umgebenen Platinstift von einer Feder ständig gegen eine beliebig einstellbare Auflagefläche drückt (D. R. P. 128740)[138]). Zum Schutze des den Platinstift umgebenden Glasröhrchens versieht F. de Marc das letztere an seinem unteren Ende mit einem eingeschmolzenen Platinröhrchen (D. R. P. 122295)[139]). Durch eine besondere Vorrichtung kann der Platinstift weiterhin so verschoben werden, dass er sich allein in axialer Richtung, ohne Drehen, bewegt (D. R. P. 128392)[140]). In diesem Falle ist der Platinstift auch von einem Porzellanrohr umgeben. Ein neuer elektrolytischer Flussigkeitsunterbrecher von Gebr. Ruhstrat (D. R. P. 127452)[141]) benutzt die Wirkung von an den Elektroden entstehenden Gasen auf einen Ventilkörper zur fortdauernden Schliessung und Unterbrechung des Stromes. Bei seinem neuen Unterbrecher verwendet W. A. Hofmann (D. R. P. 118663)[142]) zwei durch eine nichtleitende, nichtporöse Scheidewand getrennte Flüssigkeiten, welche die Elektroden enthalten. Die Stromleitung zwischen beiden Hälften geschieht durch einen in der Scheidewand angebrachten Metallstift, dessen wirksame Oberfläche durch einen Schieber beliebig verändert werden kann.

Metallurgie und Galvanotechnik.

Mancherlei Neues und Interessantes ist auf elektrometallurgischem und galvanotechnischem Gebiete bekannt geworden. Besonders sind durch eine grössere Anzahl wissenschaftlicher Untersuchungen die in der Technik geübten Verfahren der Metallgewinnung aus dem grossen Dunkel gerückt worden, das sie umfängt. Eine Arbeit haben F. Haber und R. Geipert über die Elektrometallurgie des Aluminiums veröffentlicht[143]). Weitere Ausführungen über den gleichen Gegenstand machte F. Haber noch auf der 9. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft[143a]). Eine umfangreiche und interessante Abhandlung über die elektrochemische Entzinnung von Weissblechabfällen hat H. Mennicke veröffentlicht[144]). Ueber die Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden verbreitet sich auf Grund eigener Versuche J. Egli[145]). M. Ruthenburg bespricht die neuere Entwicklung der Elektrometallurgie des Eisens und Stahls und macht wichtige Angaben über die magnetische Aufbereitung von Eisenerzen geringen Gehaltes im elektrischen Ofen, sowie über die in besonderen elektrischen Oefen ausgeführten Prozesse von Conley

132) Zts. f. E. VIII, 569.
133) Zts. f. E. VIII, 43.
134) Diese Zeitschr. VIII, 210.
135) Diese Zeitschr. IX, 112.
136) Elektrotechn. Zeitsch. XII, 41. Diese Zeitschr. IX, 155.
137) Diese Zeitschr. IX, 178.
138) Diese Zeitschr. IX, 180.
139) Diese Zeitschr. IX, 20.
140) Diese Zeitschr. IX, 179.
141) Diese Zeitschr. IX, 156.
142) Diese Zeitschr. VIII, 258.
143) Zts. f. E. VIII, 1, 26.
143a) Zts. f. E. VIII, 697.
144) Zts. f. E. VIII, 315.
145) Zts. anorg. Ch. 30, 18.

und von Harmet, welche die direkte Darstellung von Stahl aus Erzen betreffen[146]). Ueber die elektrolytische Gewinnung des Nickels aus Kupfernickelstein verbreitet sich Titus Ulke[147]). Wertvoll sind die Angaben, welche H. Lienau[148]) über das Vorkommen und die Verarbeitung des Bauxit, dieses wichtigsten Ausgangsmaterials für die Aluminiumdarstellung und die gesamte Thonerdeindustrie macht. Ueber die verschiedenen Verfahren der elektrolytischen Fabrikation von Antimon berichtet J. Isart[149]). Von elektrometallurgischen Verfahren, welche auf der Elektrolyse wässeriger Lösungen oder auf schmelzflüssiger Elektrolyse beruhen, ist folgendes erwähnenswert. Metallisches Natrium wird neuerdings von Harryson Brothers[150]) durch Elektrolyse von geschmolzenem Chilisalpeter unter Benutzung von Magnesia-Portlandcementdiaphragmen dargestellt, wobei gleichzeitig Salpetersäure aus dem an der Anode entweichenden Gemisch von NO_2 und O durch Absorption in Wasser erhalten wird. E. Haag will bei der elektrolytischen Gewinnung der Leichtmetalle über der im Boden des Gefässes befindlichen Kathode eine Einlage aus Glaswolle anbringen, um zu verhindern, dass die Metalle an die Oberfläche der Schmelze kommen und sich dort mit dem anodischen Produkt vereinigen oder verbrennen (D. R. P. 125004)[151]). Bei dem hierzu nötigen Apparat muss das Schmelzgefäss gekühlt werden, dies bewerkstelligt E. Haag durch hochsiedendes Paraffin anstatt Wasser, um zu weitgehende Abkühlung zu vermeiden (D. R. P. 125307)[152]). — Kupfererze mit geringem Metallgehalt verarbeitet N. S. Keith[153]), indem er dieselben nach dem Rösten mit verdünnter Schwefelsäure auslaugt und die Lösung mit unlöslichen Bleianoden elektrolysiert. Die an der Anode entstandene Ferrosulfat haltige Schwefelsäure wird wieder zum Auslaugen verwendet. Um aus unreinen Sulfatlösungen, welche aus Kupfererzen hergestellt wurden, reines Kupfer abzuscheiden, will C. H. Tossizza (D. R. P. 128486) mit Anoden aus Kohle und Schwefeldioxyd als Depolarisator arbeiten, wobei eine Spannung von 0,6 Volt zur Kupferfällung ausreichend sein soll. — Die Zugutemachung bisher schwer oder nicht verhüllbarer Zinkerze, zinkhaltiger Zwischen- und Abfallprodukte geschieht nach W. Borchers[154]) durch Chloration in wässeriger Lösung, Herstellen der geschmolzenen Chloride und Elektrolysieren derselben in eisernen Kesseln. Bei der elektrolytischen Ausfallung des Zinks soll nach Mond ein dichter Niederschlag erhalten werden dadurch, dass man als Kathoden Cylinder verwendet, welche sich unter entsprechender Pressung aufeinander wälzen[155]). Den gleichen Zweck will Eschellmann dadurch erreichen, dass er während der Zinkfällung den Strom regelmässig auf- und abschwanken lässt (D. R. P. 124622)[156]). Die dichte Abscheidung magnetischer Metalle will F. Walloch durch die gleichzeitige Mitwirkung von Magneten erzielen (D. R. P. 124530)[157]). Die elektrolytische Verarbeitung von durch die Cyanidlaugerei erhaltenen sehr verdünnten Goldlösungen bewerkstelligt Kendall[158]) in der Weise, dass er zuerst das Gold auf der grossen Oberfläche von vielen Kohlestückchen abscheidet, um es dann unter Umkehrung des Stromes und Anwendung stärkerer Cyanidlösungen auf eine geeignet präparierte Kohlenplatte überzuführen. Bei der technischen Antimongewinnungsmethode durch Elektrolyse von Sulfidlösungen verwenden Thomas und Jsart Diaphragmen, um die Wiederauflösung des Antimons durch die an der Anode sonst entstehenden Polysulfide zu verhindern[159]). Einen Apparat zur Entzinnung von Weissblechabfällen haben Matthews und Davies konstruiert (Engl. Patent 21533 v. 1900). Cruishank (D. R. P. 119986) führt die Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinnten und verzinkten Metallabfällen in besonderem Apparate aus. Bei seinem Verfahren der Zinngewinnung aus Weissblechschnitzeln verwendet Meyer als Elektrolyt Salzsäure bestimmter Konzentration (Americ. Pat. 660116). Weitere elektrometallurgische Verfahren siehe in Kapitel Pyroelektrochemie.

Wie schon im letzten Jahresbericht mitgeteilt, hat A. Fischer[160]) eine von Pfanhauser angegebene Vorschrift für ein Kupferbad dahin abgeandert, dass er an Stelle von Mononatriumsulfit und Soda Dinatriumsulfit und etwas Mononatriumsulfit bezw. Schwefelsäure verwendete. Ebenso hat er nur das von Pfanhauser angegebene Messingbad abgeändert und dabei die Be-

[146]) The Electrochem. and Metallurg. 2. 12.
[147]) Electr. World 39, 476.
[148]) Diese Zeitschr. IX, 101.
[149]) L'Electricien, Diese Zeitschr. IX, 110.
[150]) Electr. World 1902. 136.
[151]) Diese Zeitschr. IX, 111.
[152]) Diese Zeitschr. IX, 112.
[153]) Electr. Review 40, 386.
[154]) Zts. angew. Ch. 1902. 637.
[155]) The Electrochem. and Metall. 2, 52.
[156]) Diese Zeitschr. IX, 69.
[157]) Diese Zeitschr. IX, 69.
[158]) Electr. World 39. 773.
[159]) L'Electricien 1902. 307.
[160]) Diese Zeitschr. VIII, 192.

obachtung gemacht, dass ein Ueberschuss von Mononatriumsulfit schlechte Messingniederschläge lieferte, im Gegensatz zum Kupferbad[161]). Gegen die Ausführungen Fischer's, soweit sie das Messingbad betreffen, wendet sich W. Pfanhauser[162]), worauf A. Fischer repliziert[163]).

Die der galvanischen Behandlung vorausgehende Entfettung der Metallgegenstände bewerkstelligt C. Pataky (D. R. P. 121674)[164]) durch Anwendung einer Lösung von Kaliumkarbonat, in welche die Metallgegenstände als Kathoden eingehangt werden. Eine zusammenfassende Abhandlung über verschiedene elektrolytische Beiz- und Entfettungsverfahren veröffentlicht F. Loppé[165]).

Bekanntlich lässt sich Aluminium nur schwierig mit Metall überziehen. Nach Martin (Engl. Pat. 11602 v. 1900) wird auf Aluminiumbarren zuerst ein dünner Kupferüberzug erzeugt, man erhitzt den Barren und walzt ihn aus, worauf man ihn mit einem dünnen Silberüberzug versieht. Darauf plattiert man mit elektrolytisch hergestellten Silberblechen in der Hitze und walzt wieder aus, wodurch vollkommen fest haftende Silberniederschläge erhalten werden. Lake (D. R. P. 125674) erzeugt durch Einbringen der Aluminiumgegenstände in geschmolzenes Kupferchlorid zuerst einen dunnen Kupferüberzug, der fest haftet und in beliebigem Bade verstarkt werden kann. — Das Verfahren von Darmstädter (D. R. P. 125404), zur Herstellung festhaftender galvanischer Niederschläge besteht darin, dass dem in Bewegung gehaltenen Elektrolyten feinpulverige unlösliche Substanzen, wie Sand, Bimstein, auch Kochsalz beigemischt werden, wodurch die Wasserstoffbläschen, welche sich an den Kathoden mit absetzen, entfernt werden, und so die Bildung von Knospen und Auswüchsen verhindert wird. Um Nichtleiter mit einem leitenden Ueberzug zu versehen, benutzt Krack (D. R. P. 122664) eine Mischung von 1,5 Teilen Butter, 1 Teil Terpentin, 0,5 Teilen Mineralöl und Bronzepulver, streicht damit die Gegenstände aus Leder, Celluloid etc. ein und bürstet sie mit Bronzepulver glänzend. Elektrolytisch erzeugte Niederschläge von Kupfer und Messing können nur dann poliert werden, wenn sie genügend dick sind. Um dies zu umgehen, schlägt Popp (D. R. P. 122072) zuerst eine dünne Kupferschicht, dann Nickel und hierauf wieder Kupfer bezw. Messing nieder. Bourdillon (D. R. P. 122545)[166]) erhält gut abhebbare galvanoplastische Niederschläge dadurch, dass er bei der Metall-Fällung zuerst kurze Zeit eine hohe Stromdichte anwendet, wodurch sich das Metall in feinpulveriger Form abscheidet und dann mit gewöhnlicher Stromdichte weiter elektrolysiert. Leicht zerstörbare Formen für galvanoplastische Arbeiten stellen Gerhards & Cie. aus brüchigen Legierungen von Metallen mit Arsen, Phosphor und Schwefel her (D. R. P. 126999)[167]). — Um die hintere Seite von Gegenständen mit einer Metallschicht von geringerer Dicke zu überziehen, bringt W. Y. Buck (D. R. P. 126053)[168]) dieselben paarweise, Rücken an Rücken, zwischen die Anoden. C. Endruweit ist die elektrolytische Herstellung sehr dünner Metallfolien zum Ueberziehen von Papier in glänzender Weise gelungen[169]). Goodwin benützt zur Metallverzierung die elektrolytische Aetzung, welche wesentlich besser arbeitet, als die anderen Methoden (Amer. Pat. 670277).

Eine grössere Anzahl von Bädern für die Ausführung der Kontaktgalvanisierung mittelst Aluminium und Magnesium hat sich die Gesellschaft Elektrometallurgie in Berlin patentieren lassen (D. R. P. 127464, 128319[170]), 128318)[170a]).

Ueber die Beurteilung verzinkter Eisenwaren, besonders mit Rücksicht auf die elektrolytische Verzinkung, verbreitet sich C. Richter[171]). Die Versuche zur Herstellung von parabolischen Metallspiegeln auf elektrolytischem Wege und besonders das Cowper-Coles'sche Verfahren beschreibt C. Rost in ausführlicher und sehr interessanter Weise[172]).

161) Diese Zeitschr. VIII, 247.
162) Diese Zeitschr. IX, 25.
163) Diese Zeitschr. IX, 67, 90 u. 109.
164) Diese Zeitschr. VIII, 210.
165) L'Electrochimie VII, 1902, diese Zeitschr. IX, 109.
166) Diese Zeitschr. IX, 20.
167) Diese Zeitschr. IX, 132.
168) Diese Zeitschr. IX, 113.
169) El. World and Engin. 1901. 1074, diese Zeitschr. VIII, 257.
170) Diese Zeitschr. IX, 156.
170a) Diese Zeitschr. IX, 179.
171) Diese Zeitschr. IX, 161.
172) Diese Zeitschr. VIII, 263.

(Schluss folgt.)

REFERATE.

Elektrolytische Gleichrichter. Hospitalier. (L'ind. électr. 1903. 263.)

In dieser Abhandlung berichtet der Verfasser über einige Messungsresultate an elektrolytischen Gleichrichtern, System Modon. Hospitalier bezeichnet diesen Gleichrichter hierbei merkwürdigerweise als »elektrolytisches Ventil«. Er besteht aus einem hohlen, unten gelochten Eisenzylinder, der als Verschluss mit einem isolierenden Pfroplen versehen ist, und einem zweiten Zylinder, der aus einer Zinkaluminiumlegierung hergestellt ist. Als Elektrolyt dient Ammoniumphosphat. Die elektrolytischen Ventile vermogen Spannungen bis zu 140 Volt zu liefern. Dasjenige, welches Hospitalier zu seinen Untersuchungen benutzte, war zum Laden von 42 Akkumulatorenzellen bestimmt, und war für 5 Ampères bei 42 Perioden gebaut. Der Wirkungsgrad schwankte zwischen 65—95%. Die Gleichrichtung war eine durchaus vollständige, doch erwärmt sich die Flüssigkeit mit der Zeit, und es muss deshalb bei kleineren elektrolytischen Ventilen Wasser nachgefüllt oder bei grösseren durch einen kleinen Ventilator, zu dessen Betrieb der gleichgerichtete Strom verwendet werden kann, gekühlt werden. Zur Bestimmung der Leistungen benutzte der Verfasser den von ihm konstruierten Ondographen, der auch für die Beobachtung der im Apparat sich abspielenden Vorgänge und elektrischen Schwankungen benutzt wurde. Der Verfasser vergleicht die Wirkung des elektrolytischen Ventils mit der eines Kondensators und hält seine Anwendung bei Leistungen von 5—6 Kilowatt für angebracht. Sechs derartige elektrolytische Ventile erzeugen aus Dreiphasenstrom anstatt des gewohnlichen pulsierenden Stromes einen konstanten Gleichstrom. N.—

Das Leitvermögen von Bleiglanz und Silberglanz. F. Streintz. (Physikalische Zeitschr. XI. l. u. Sitzungsberichte der Wiener Akademie.)

Die Untersuchungen des Verfassers erstrecken sich über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern, und es ergab sich hierbei das Resultat, dass die metallischen Oxyde und Sulfide nur dann als Leiter sich erweisen, wenn sie dunkelfarbig sind. Aber auch diese erfahren insofern eine Einschränkung, dass nur solche Leiter sind, welche sich ohne Anwendung eines Bindemittels in bestimmte Formen von metallischem Glanz und metallischer Härte bringen liessen. Als solche Formen werden angeführt Stäbe, Stifte und Platten. Die Zahl der guten Leiter beschränkt sich demnach auf: PbO_2, CoO, CuS, Cu_2S, MoS_2, MnO_2, PbS, HgS und Ag_2S.

Bei den Untersuchungen über die Abhangigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur zeigte der Bleiglanz ein merkwürdiges Verhalten, das den Charakter einer Schwingung hat. Bei Zimmertemperatur betrug der Widerstand desselben 150 Ohm, und er sank, je mehr die Temperatur stieg, bis zu einem Minimum von 7,1 Ohm bei 210 Grad. Wurde nun der Bleiglanz abkühlen lassen, so erreichte der Widerstand niemals mehr sein anfängliches Maximum, sondern nur ein solches von 73 Ohm, dagegen lag dann das Minimum bei einer Erwärmung auf 220° bei 5,7 Ohm. Ein stationärer Zustand wurde erst bei mehrmaliger Erwärmung (viermaliger) erreicht. Es ergaben sich 33 Ohm bei Zimmertemperatur und 2,7 Ohm bei 210°. Verfasser zieht daraus folgendes Resumé:

»Soll sich also die Beziehung des Leitvermogens zur Temperatur innerhalb gewisser Grenzen zu einer regelmässigen gestalten, dann empfiehlt es sich, die Formen aus Bleiglanz mehreremale nacheinander langsam auf jene Temperatur zu bringen, der sie ausgesetzt werden sollen.«

Diese eigenartige Erscheinung erklart der Verfasser dadurch, dass er bei Bleiglanz ahnliche Verwandlungen annimmt, wie sie auch der Schwefel beim Erhitzen erleidet. Auch dieser wird erst durch langandauerndes Erwärmen stabil.

Der Silberglanz unterliegt sehr beträchtlichen Schwankungen der Leitfähigkeit, und er bewegt sich bei einer Temperaturdifferenz von 400° durch das ganze Gebiet derselben hindurch. Das Maximum, das bei der Temperatur der flüssigen Luft eintritt, beläuft sich hierbei auf 10^9 Ohm, das Minimum liegt ebenfalls bei der ungefähren Temperatur von 220° und beträgt angenähert 0,1 Ohm. N.—

Der Hargreaves-Bird-Prozess zur elektrolytischen Herstellung von Soda und Bleichpulver. Von Edward Walker. (The Engineering and Mining Journal. 74. 816.)

Der Hargreaves-Bird-Prozess zur Darstellung von Soda und Bleichpulver durch Elektrolyse von Salz ist in Middlewich, Cheshire, England, im grossen Massstabe eingerichtet worden und hat der Electrolytic Alkali Company, Ltd., bereits befriedigende wirtschaftliche Resultate ergeben. Die hierfür massgebenden Versuche waren z. Zt. in Farnworth bei Widnes angestellt worden. Auf den bereits vorher angekauften Salzgebieten bei Middlewich wurde nun zur Ausbeutung dieses Verfahrens eine grosse Anlage errichtet.

Die Produktion begann im April 1901. Gegenwartig sind ca. 112 Zellen im Betriebe. Wir geben unsern Lesern eine Reihe von Abbildungen dieser Anlage wieder. In kurzem seien auch Prinzipien des Verfahrens wiedergegeben.

Die Zellen haben einen Inhalt von 5 zu 10 zu 1 Fuss. Die Kathoden bestehen aus Kupferdrahtgaze von 5 × 10 Fuss, so dass die Gesamtoberfläche also 100 Quadratfuss beträgt. Die Anoden bestehen aus Stücken von Gaskohle, die an Rahmen zwischen den Kathoden hängen. Auf den inneren Flächen der Kathoden und in Berührung mit denselben sind 1/4 Zoll dicke Diaphragmen angebracht, deren Material jedoch nicht angegeben wird. Es ist ein hartes, nicht poroses Material, das aus Silikaten, Asbest u. s. w.



Fig. 124. Inneres der nach dem Hargreaves-Prozess eingerichteten Fabrikräume.

besteht. Diese Diaphragmen sollen nicht filtrieren, sondern die Soda soll durch Osmose nach der Kathode hindurchgehen, der Durchgang von Chlor oder unzersetztem Salz jedoch verhindert werden. Von der Wirksamkeit des Diaphragmas hangt natürlich der Haupterfolg des Verfahrens ab, obwohl die Anordnung der Anoden derart ist, dass sie vom Chlor nicht angegriffen werden konnen, was ebenfalls ein wichtiger Faktor ist.

Wenn die Soda durch die Diaphragmen hindurchgeht, kommt sie mit Dampf und Kohlensäure in Berührung, und die sich ergebende Losung von kohlensaurem Natron tropft aus dem Gefäss ab. Wenn keine Kohlensäure vorhanden wäre, würde die Losung aus Aetznatron bestehen.

Das Chlor wird in Kalkzellen geleitet, wo Bleichpulver hergestellt wird. Das Salzwasser wird beständig durch die Anodenzelle gepumpt, so dass die Stärke der Losung stets die gleiche bleibt. Jede Zelle ist imstande, in 24 Stunden 237 Pfd. Salz zu zersetzen und 395 Pfd. normales Bleichpulver, das 37 % Chlor enthalt und 578 Pfd. krystallisierte Soda, zu erzeugen. Die Kapazitat der Zelle beträgt 2500 Ampère; in der Praxis variiert er von 2300—2500, während die Spannung sich von 3,7—3,9 Volt ändert. Der elektrische Nutzeffekt der Zelle kommt dem theoretischen nahe.

Fig. 124 zeigt das Innere der Zellenhäuser, während Fig. 125 die Bleichkammern darstellt. Je 56 Zellen sind in 4 Reihen von je 14 angeordnet. Die Einlassöffnungen für das Salzwasser, den Dampf und die Kohlensäure, ferner der Austritt für das verbrauchte Salzwasser, das Chlor, die Sodalosung und die Leitungsdrähte sind so angeordnet, dass jede Zelle sofort für sich ohne Uebelstände



Fig. 125. Ansicht der Bleichkammern nach dem Hargreaves-Prozess.

isoliert werden kann. Die Lebensdauer jeder Zelle, die ohne Unterbrechung Tag und Nacht arbeitet, beträgt durchschnittlich 100 Tage, während welcher Zeit eine Aufsicht nicht erforderlich ist. Die Sodalösung sammelt sich aus den verschiedenen Zellen in Behältern, die an dem Ende je einer Reihe aufgestellt sind. Von da wird sie durch einen Vakuum-Evaporator geführt, wo sie genügend konzentriert und durch Abkühlung zur Erstarrung gebracht wird. Hierauf gelangt sie in flache Kühlbehälter, wo sie als fester Körper herausgenommen wird. Zur Entfernung der Feuchtigkeit wird sie in Centrifugalmaschinen gebracht, durch geeignete Maschinen zerstückelt und in Paketen zu 200 Pfd. versendet.

Die Chlorlösung wird nach Kalkkammern gepumpt. Diese Kammern sind erhöht angeordnet, so dass die direkte Verladung sofort von statten gehen kann.

Die gegenwärtige Ausbeute pro Woche beträgt 70—80 t von krystallisierter Soda und 50 bis 55 t Bleichpulver. Die ganze Produktion beschränkt sich auf diese beiden Gegenstände, da die Nachfrage hierfür eine sehr bedeutende ist.

Die Sodakrystalle sind fast rein; sie enthalten 99 %, und die Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus Feuchtigkeit mit sehr geringen Mengen von Natriumsulfat und Salz. Die Reinheit der durch den Ammoniakprozess hergestellten Soda beträgt 98 %; jene der nach dem Leblanc-prozess gewonnenen sogar nur 97 %.

Das Bleichpulver, das nach dem Hargreaves-Bird-Verfahren gewonnen wird, ist von ausgezeichneter Qualität. Es enthält über 37$\frac{1}{2}$% Chlor und oft 38 und 39 %. Das Bleichpulver ist vollkommen trocken, absorbiert keine Feuchtigkeit und wird nicht teigig, da keine Chlorwasserstoffsäure im Chlor enthalten ist, um Chlorid zu erzeugen, wenn es mit dem Kalk in Berührung kommt.

Diese beiden Produkte des Verfahrens sind thatsächlich vollkommen zufriedenstellend. Während des 10$\frac{1}{2}$monatlichen Betriebes ist ein Ueberschuss von 5000 £ erzielt worden, trotz der verschiedenen Kosten, die bei einem neuen Betriebe entstehen und trotzdem die ersten 56 Zellen nur etwa $\frac{2}{3}$ der Zeit in Betrieb waren.

Die Kohlensäure für die Kathodenkammern wird aus Kalkofen gewonnen, während gleichzeitig der gewonnene Kalk für die Bleichkammern verwendet wird. R.

Neue Anwendungen des elektrischen Ofens. (Ztschr. Elt. Wien. XX. 15. 182.)

Die letzte Versammlung der A. I. E. E. beschäftigte sich ausschliesslich mit elektrochemischen Angelegenheiten. Es wurden eine Reihe von Vorträgen gehalten, die sich mit der Theorie als auch mit neuen Anwendungsgebieten befassen. Unter den letzteren scheint uns ein Vortrag des Direktors der Ampère Electro-Chemical-Company Charles B. Jacobs der interessanteste, weshalb wir die allerwichtigsten Punkte desselben auszugsweise wiedergeben wollen.

Nach einer Uebersicht über die wichtigsten Systeme von elektrischen Oefen, dem Reflektorofen von Moissan, dem Heizofen, bei dem der Lichtbogen das umgebende Material erwärmt, und dem Widerstandsofen, bei welchem das Glühen infolge des hohen Leitungswiderstandes erfolgt, ging der Vortragende auf eine Besprechung der erreichbaren Temperaturen über, die er zu ungefähr 4000° C. angab, bei welcher Temperatur die Kohle verdampft. Die Arbeitstemperaturen liegen zwischen 2500 und 3000°.

Die interessantesten Verbindungen, die mit dem elektrischen Ofen hergestellt wurden, sind die Carbide des Siliciums, Calciums und die Silicide der alkalischen Erdmetalle. Es ist möglich, Calciumcarbid zur synthetischen Herstellung des Steinkohlentheer-Rückstandes zu verwenden und die Verbindungen der Benzolreihe zu bilden. Auf diese Weise hat die Ampère Electro-Chemical-Company eine sehr reine Quantität Anthracen hergestellt. Die Carbide der alkalischen Erdmetalle sind ungesättigte Verbindungen und daher fähig, andere Elemente aufzunehmen. Wenn eines dieser Carbide in der Gegenwart eines anderen Elementes erhitzt wird, so entsteht eine neue, gesättigte Verbindung, die das dritte Element enthält. Wird Stickstoff beispielsweise durch erhitztes Bariumcarbid geleitet, so bildet sich bei einer gewissen kritischen Temperatur Bariumcyanid, eine Reaktion, die die Ampère Company industriell betreibt.

Was die eingangs erwähnte Silicide von Ca, Ba und Si anbelangt, so wurden sie 1899 von der Ampère Company zuerst erzeugt. Diese Verbindungen werden im elektrischen Ofen erzeugt, ähnlich wie die Carbide, aber bei höheren Temperaturen. Sie besitzen eine ausgesprochene krystallinische Struktur und oxydieren langsam an der Luft. Gleich den Carbiden zersetzen sie sich im Wasser, bilden aber nicht Acetylen, sondern reinen Wasserstoff ohne jede Explosionserscheinung. Bariumsilicid arbeitet sehr kräftig und ist leicht herzustellen; Strontiumsilicid wäre zwar ebenso brauchbar, aber seine Herstellung ist teuer und schwierig. Als Erzeuger von Wasserstoff ist Bariumsilicid gewiss eines der billigsten und wirksamsten Mittel, um Wasserstoff in kommerziellen Quantitäten herzustellen. Alle Silicide sind starke Reduktionsmittel sowohl für organische als anorganische Verbindungen. Bariumsilicid wird zur Erzeugung von Indigo verwendet und scheint anderen Reagentien gegenüber, die früher hierzu verwendet wurden, ausgesprochene Vorteile zu besitzen.

Die Ampère Company erzeugt eine Art Corundum aus amorphen Aluminiumverbindungen, wie Bauxit u. dergl. in Verbindung mit der Worton Emery Wheel Company, der bekannten Schmirgelscheibenfabrik.

Jacobs hebt hervor, dass es oft von Vorteil ist, gewisse Reaktionen in der hohen Temperatur des elektrischen Ofens vor sich gehen zu lassen und ist diese Substitution oft nur eine ökonomische Massregel.

Der Vortragende glaubt, dass die bedeutendsten industriellen Erfolge der Chemie der gasförmigen Elemente vorbehalten sind, be-

spielsweise ist die Atmosphäre eine Quelle für Stickstoff zur Erzeugung von Dungmitteln. Schliesslich erwähnt Jacobs, dass der elektrische Ofen eine plausible Erklärung der Bildung von Petroleum, Erdgas etc. anlässt und dass die Bildung von Carbiden und Corundum gewisse geologische Phänomene dem Verständnis näher rückt. E. A.

PATENTBESPRECHUNGEN

Antriebsvorrichtung für sich schnell drehende Kathoden. — Sherard Osborn Cowper-Coles in Westminster, Engl. — D. R. P. No. 130827.

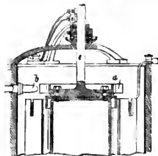


Fig. 126.

An der Kathodenwelle *c* ist ein Schaufelrad *a* befestigt, welches durch den aus Rohrstutzen *b* unter Druck austretenden Elektrolyten turbinenartig in Umdrehung versetzt wird.

Verfahren und Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade. — Joseph Girlot in Jumet, Belgien. — D. R. P. No. 130947.

Das Arbeitsstück ist mittelst maschineller Vorrichtungen einer in ihrem ganzen Verlauf oder nur periodisch gleichmässigen Bewegung unterworfen, während welcher das Arbeitsstück oder nur bestimmte Teile desselben seitweise in dem Elektrolyten, seitweise ausserhalb desselben sich befinden. Infolge dieser Bewegung erfährt die Oberfläche eine wiederholte Abkühlung. Es wird dadurch, und dies ist der Zweck der Erfindung, die starke Erwärmung des Arbeitsstücks an seiner Oberfläche, sowie das Weichwerden derselben so lange verzögert, bis die Wärme zum Kern gleichmässig vorgedrungen ist.

Verfahren zum galvanischen Metallisieren von Geweben, Leder u. dgl. in ihrer ganzen Dicke. — Constantin Danilevsky, Stephan Tonrchuninoff, Alexander Danilewsky und Vsevolod de Timonoff in Petersburg. — D. R. P. No. 131060.

Das Gewebe wird ausgelaugt oder gekocht in einer geeigneten sauren oder alkalischen Flüssigkeit, je nach der Natur des Gewebes und dem Charakter der aus dem Gewebe zu entfernenden Fremdkörper. Bevor das Gewebe in das elektrolytische Bad eingeführt wird, bringt man die eine Seite des Gewebes in innige Berührung mit einer leitenden Schicht, welche als negativer Pol dient. Als Anode kommt eine Metallplatte des im Bade vorhandenen Metalls zur Anwendung. Der Strom erhält eine solche Spannung und Stärke, dass das Metall sich in krystallinischer Form ausscheidet.

Verfahren, Silbergegenständen ein holzartiges Aussehen zu geben. — Moritz Zirner in Wien. — D. R. P. No. 131232.

Das Verfahren besteht darin, dass in die Oberfläche des Silbergegenstandes das Holzgefüge eingraviert und diese Fläche auf galvanischem Wege mit einem dünnen Ueberzuge von Kupfer versehen wird. Dieser Ueberzug weist dann ebenfalls die Linien der Holzmaserung auf. Um dem Ueberzug eine der Farbe des Holzes, besonders dunkleren Holzes, ähnliche Farbe zu erteilen, wird der Gegenstand in bekannter Weise so lange im kochenden Platinabade belassen, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist.

Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim. — D. R. P. No. 131404. (Zusatz zum Patente 130742.)

Die elektrolytische Darstellung aromatischer Amine aus den entsprechenden Nitroverbindungen gelingt leicht, wenn die Reduktion mit Hilfe beliebiger Metallkathoden bei Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen ausgeführt wird.

Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen. — Hans Albert Frasch in Hamilton, Kanada. — D. R. P. No. 131415.

Die in dem Anodenraum eines Zersetzungsbehälters sich bildende Metallsalzlösung wird zwecks möglichster Sättigung durch eine Reihe gleichartiger Behälter geführt und dann in den Kathodenraum des ersten Behälters geleitet, um dort das am wenigsten elektrisch positive Metall abzuscheiden. In den nachfolgenden Bädern fallen die elektrisch positiveren Metalle im Verhältnis ihrer mehr oder weniger ausgeprägten positiv elektrischen Eigenschaften der Reihe nach aus. Hierbei wird in dem durch eine neutrale Schicht vom Elektrolyt des Kathodenraumes getrennten Anodenelektrolyt so viel neues Metallsalz gebildet, als sich in dem zugehörigen Kathodenelektrolyt als reines Metall ausscheidet, und somit eine ununterbrochene Neugestaltung eines Anodenelektrolyts erzielt.

Verfahren zur Herstellung von durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff beständig regenerierbaren hohlen Elektroden. — Otto Zöpke in Berlin. — D. R. P. No. 131596.

Gewöhnliche Bleigitter oder Bleirahmen werden mit einer in bekannter Weise mit destilliertem oder gewöhnlichem Wasser oder Glyzerin angerührten Masse von Bleioxyd, Mennige oder Bleisuperoxyd oder einer Mischung von diesen ausgefüllt, auf eine Unterlage von porösem Stoff gelegt und sofort mit reiner oder wenig verdünnter Schwefelsäure begossen. Sodann werden sie schnell getrocknet, gehärtet und zu Gefässen geformt. Es entsteht so eine Elektrode von hochporöser wirksamer Masse, welche die in das Innere der Elektrode eingeleiteten Gase in allen Teilen leicht durchdringen, so dass eine gleichmässige Regenerierung derselben erzielt werden kann.

Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation. — The International Metal Extraction Company in Denver, Colorado, V. St. A. — D. R. P. No. 131606. (Zusatz zum Patente 129437.)

Das in der Patentschrift 129437 beschriebene Verfahren hat insofern eine ergänzende Aenderung erfahren, dass man das Ammoniak statt mit Bromgas mit Chlorgas oder mit Chlor- und Bromgas zusammen vermischt und dieses Gasgemisch in der in dem Haupt-Patent beschriebenen Weise in den nassen Erzbrei führt.

Die Beimischung des Chlorgases oder von Chlor und Bromgas zugleich zu dem Ammoniak übt auf verschiedene Erze eine bessere Wirkung aus, als die Zusetzung von Bromgas allein.

Korkverschluss für galvanische Elemente. — Erich Friese in Berlin. — D. R. P. No. 131872.

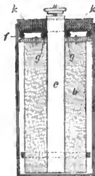


Fig. 127.

In einen aus Zink bestehenden Behälter a ist in der Mitte eine Kohlenelektrode b hineingestellt, auf deren oberen Teil sich eine Holzscheibe e befindet, die in ihrer Fläche breiter als die Kohlenelektrode, an dem oberen äusseren Rande ein wenig abgeschrägt ist und mit der Kohlenelektrode in fester Verbindung steht.

Damit nun ein Auslaufen oder Verschütten der in der Zinkbüchse enthaltenen Flüssigkeit unmöglich wird, ist auf der etwas abgeschrägten Fläche der Holzscheibe e ein Gummiring f gelegt, der an der Wand des Zinkbechers lose anliegt, während um den Kohlenstift c ein Gummiring g (oder Gummiplatte) gestreift ist. Wird der Verschlusskork k, der in der Mitte ein Loch für den Durchgang des Kohlenstiftes hat, in die Zinkbüchse hineingedreht oder -gedrückt, so wird er gegen die Wandung und auf die beiden Gummiringe f, g gepresst. Ein Verschütten der Flüssigkeit ist daher verhindert.

Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse und Mangansuperoxyd. — Albert Nodon und Joseph Piettre in Paris. — D. R. P. No. 131875.

Man setzt dem Zuckersaft auf 100 kg Zuckerrüben 1,4 kg Aetzkalk und 50 g Mangansuperoxyd in Pulverform bei etwa 60° zu und elektrolysiert unter beständiger Zirkulation der Flüssigkeit mit einem Strom von etwa 5 Volt und 1 Ampère auf 1 qdem Elektrodenfläche. Das Mangansuperoxyd soll hierbei die Bildung des Sauerstoffs an der Anode und die Oxydation der Nichtzuckerstoffe befördern.

Gasbatterie mit feuerflüssigem Elektrolyten. — Oskar Britzke in St. Petersburg. — D. R. P. No. 131893.



Fig. 128.

Es giebt Gasbatterien, bei welchen jedes Element aus zwei Metallplatten m und einem dazwischenliegenden, mit einem feuerflüssigen, leicht oxydier- und reduzierbaren Elektrolyten (z. B. Bleioxyd) durchsetzten Diaphragma n besteht.

Die Menge des Elektrolyten wird bei solchen Batterien so gewählt, dass der Elektrolyt von dem Diaphragma völlig aufgesogen wird, so dass die Zwischenräume k, l zwischen dem Diaphragma und den Metallplatten keinen Elektrolyten enthalten und die Stromleitung zwischen dem Elektrolyten und den Metallplatten ausschliesslich durch heisse Gase (einerseits oxydierend, andererseits reduzierend wirkende Gasgemische) bewirkt wird.

ALLGEMEINES.

Die Akkumulatorenbatterien in der Rechtsprechung. Eine Akkumulatorenbatterie gilt nach einem Urteil des Reichsgerichts, II. Civ.-Sen. v. 25. November 1902 No. 296 02, wie die »Chemiker-Zeitung« mitteilt, nicht als Bestandteil des Grundstückes. Ein Akkumulatorenwerk hatte auf einem Grundstücke an der elektrischen Licht- und Kraftanlage, der Centrale, aus seinem Material bis auf die Füllung mit Schwefelsäure und die Inbetriebsetzung eine Akkumulatorenbatterie hergestellt. Nachdem der Besteller in Konkurs geraten war, verlangte das Werk von der Konkursmasse die Herausgabe der Batterie. Die Konkursmasse lehnte dies jedoch mit der Begründung ab, sie sei Eigentümerin des Grundstückes, und die Batterie sei durch Verbindung mit dem Grundstück auf dessen Eigentümerin übergegangen. Sie wurde jedoch zur Herausgabe verurteilt, da die Batterie ein wesentlicher Bestandteil des Grund und Bodens aus dem Grunde nicht geworden ist, da sie lose auf Holzgestellen stand und durch kupferne Schienen oder Drähte mit den in dem Gebäude befindlichen Maschinen verbunden ist. Danach besteht keine feste Verbindung zwischen der Batterie und dem Grund und Boden, und die Batterie ist nicht eine zur Herstellung des Gebäudes »eingefügte« Sache. Die Batterie ist nicht ein Bestandteil des Gebäudes, sondern ein Zubehör der elektrischen Anlage; die Centrale würde auch ohne die Batterie ihren Zweck erfüllen, und ebenso konnte die Batterie ohne Veränderung an jedem anderen Platze bei einer elektrischen Anlage verwendet werden.

Platingewinnung in Australien. In Neusüdwales findet sich Platin in erheblichen Mengen. Trotzdem ist die Ausbeute dieses Metalls dort eine verhältnismässig beschränkte, weil sich infolge des in jener Gegend herrschenden Wassermangels ein ausgedehnter Betrieb nicht durchführen lässt. Der Ertrag

belief sich im Jahre 1900 auf 530 Unzen und für die Jahre 1894 bis 1900 auf 8295 Unzen.

Das Platin findet sich im ursprünglichen Zustande meist in Gemeinschaft mit Eisen, Iridium, Osmium oder anderen selteneren Metallen, gewöhnlich in Körner- oder Schuppenform, manchmal in kleinen unregelmässigen Klumpen zusammen, äusserst selten in Krystallen. Im geologischen Museum zu Sydney befindet sich ein Platinkrystall von $^3/_{16}$ Zoll Grösse. In anderer Form findet sich das Platin noch als Verbindung mit Arsen, und zwar in kleinen Würfel- oder Oktaëderkrystallen von zinnweisser Färbung mit dunkelgrauen Strichen.

Der ungefähr 320 englische Meilen westlich von Sydney gelegene Fifield-Distrikt ist das Hauptgebiet für die Platingewinnung in Neusüdwales. Die bedeutendsten Bergwerksanlagen befinden sich dort auf einem verhältnismässig kleinen Raum zusammen, der den Namen Platina führt. Das gold- und platinhaltige Alluviallager hat eine Länge von etwa 1 englischen Meile und eine Breite von 60 bis 150 Fuss.

Ausserdem wird Platin im Broken Hill-Distrikt und an verschiedenen anderen Punkten von Neusüdwales angetroffen. Sonst findet man es noch vereinzelt an der Nordküste von Australien in dem goldhaltigen Sande am Meeresstrand.

(Nach The Electrical Engineer.)

Elektrochemische Einrichtungen im chemischen Institut der Universität zu Königsberg. Mit einer interessanten elektrischen Anlage ist das Chemisch-pharmazeutische Universitäts-Laboratorium bereichert worden. Es wurde für den Betrieb von Tiegelöfen zur Abscheidung von Magnesium, Lithium, Beryllium u. s. w. aus geschmolzenen Haloidsalzen, ferner zur Elektrolyse elektrothermisch geschmolzener Salze, Ferrosilicium u. s. w. eine elektrische Anlage eingerichtet, welche über Spannungen von 2—65 Volt, ebenso 110, 220, 330 und 440 Volt verfügt. Zur Herstellung der niedrigen Spannungen dient ein Transformations-Aggregat, sowie eine Akkumulatorenbatterie. Durch eine einfache Anordnung der Schaltung ist es möglich, der Batterie und dem Zusatz-Aggregat je nach Bedarf 2—65 Volt zu entnehmen. Spannungen von 110 Volt und mehr werden durch einen Fünfleiter-Anschluss von dem städtischen Elektrizitätswerk entnommen. Sämtliche Räumlichkeiten erhielten elektrische Beleuchtung. Weiter besitzt das Institut eine Luftverflüssigungsmaschine, die ebenfalls elektrisch angetrieben wird. Die gesamte Anlage wurde gemäss der Disposition des Direktors der Anstalt von den Nordischen Elektrizitäts- und Stahlwerken Aktiengesellschaft, Danzig, resp. deren Generalvertretung ausgeführt.

Leistungseinheiten. Die französische Regierung hat kürzlich begonnen, als offizielle Arbeitseinheit das Poncelet = 100 *mkg* anzuerkennen. Damit ist endlich in Frankreich der erste Schritt gethan, die unwissenschaftliche und irreführende Einheit »Pferdekraft« durch eine rationelle zu ersetzen. In Amerika findet man vielfach die Leistung der Antriebsmaschinen (Dampfmaschinen, Turbinen etc.) in *KW* angegeben, und die *PS* ist für elektrische Maschinen so gut wie ausgestorben. Bei uns wird zwar die Leistung von Dynamos in *KW*, die Leistung der Antriebsmaschinen und Motoren aber in *PS* gegeben. Es ist nicht zu erwarten, dass die Maschinenbauer sich an *KW* gewöhnen werden, weil diese Einheit aus dem absoluten Masssystem hervorgeht, es erscheint aber wahrscheinlich, dass dieselben das Poncelet acceptieren werden. Das radikalste Mittel hierzu bringt unsere französische Kollegin »L'industrie électrique« zur Anwendung: sie kündigt an, dass ab 1. Januar 1903 alle Angaben über mechanische Leistung auf Poncelet umgerechnet werden.

(Ztschr. Elekt. Wien.)

V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903, 2.—8. Juni. (Bureau: Charlottenburg, Marchstr. 21.) Die Einladungsschreiben zur Teilnahme an dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie, welchem von wissenschaftlichen und industriellen Kreisen ein lebhaftes Interesse entgegengebracht wird, kommen nunmehr zur Versendung. Der offiziellen Einladung, welche in den Sprachen deutsch, französisch und englisch abgefasst ist, liegt eine Broschüre bei, welche alle wissenswerten Mitteilungen für die Kongressteilnehmer enthält. Mit Ausnahme der Mitgliederlisten der verschiedenen beim Kongresse vertretenen Komitees sind auch alle in der Broschüre enthaltenen Angaben in drei Sprachen verfasst.

Die Broschüre enthält ein dreisprachiges Anmeldeformular, die geschäftlichen Mitteilungen des Bureaus, eine allgemeine Tagesordnung des Kongresses, Mitteilungen des Ortsausschusses über festliche Veranstaltungen und Verkehrserleichterungen. Daran schliessen sich Bemerkungen über die Ziele dieser Internationalen Kongresse, sowie ein Reglement des Kongresses. Es folgen dann die Listen des Komitees:

1. die permanente Kongress-Kommission, welche sich aus den Präsidenten der bisherigen vier Kongresse unter dem Vorsitze des Präsidenten des Berliner Organisations-Komitees, Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Otto N. Witt, zusammensetzt,
2. das Organisations-Komitee des V. Kongresses, welches sich aus hervorragenden Vertretern der deutschen Wissenschaft und Industrie zusammensetzt,
3. das deutsche Haupt-Komitee, dem zahlreiche Vertreter der Behörden des Reiches, der Bundesstaaten, der Staats- und städtischen Behörden, sowie Grossindustrielle angehören,
4. die internationale Analysen-Kommission, in welcher sich bedeutende Chemiker aller Kulturstaaten befinden,
5. die auswärtigen Organisations-Komitees, welche sich in den wichtigeren Kulturländern zur Vorbereitung des Kongresses gebildet haben,
6. den Ortsausschuss und
7. das Damenkomitee.

Den Abschluss bilden die vorläufigen Arbeitsprogramme der 11 Sektionen des Kongresses mit ihren Präsidenten, Sekretären und Mitgliederlisten. Eine grosse Anzahl internationaler Fragen und interessanter Vorträge steht bereits auf der Tagesordnung, und es ist zu erwarten, dass der V. Internationale Kongress, welcher im Reichstagsgebäude zu Berlin tagen wird, sowohl in Hinsicht auf seine wissenschaftliche Bedeutung als auch bezüglich der geselligen Veranstaltungen sich würdig an seine Vorgänger anschliessen wird.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Aufgaben aus der Elektrotechnik nebst deren Lösungen. Ein Uebungs- und Hilfsbuch für Studierende und Ingenieure von Dr. phil. E. Müllendorff, Civilingenieur in Berlin. Mit 14 Textfiguren. Berlin W. 1902, Verlag von Georg Siemens. Preis Mk. 2,50.

Die meisten der im Gebrauch befindlichen Aufgabensammlungen aus dem Gebiete der Elektrotechnik leiden unter dem Umstande, dass sie eine grosse Anzahl von allgemeinen Beispielen bringen, dass sie aber besondere, durch Eigenart ausgezeichnete Beispiele, wie sie die

elektrotechnische Praxis fast täglich zu bieten pflegt, vermissen lassen. Mit anderen Worten: Es sind Schulaufgaben, keine Aufgaben für das Leben. Diesen Fehler hat der Verfasser des vorliegenden Werkchens glücklich zu vermeiden gewusst. Seine Aufgabensammlung zeigt, dass ihr Verfasser ein Mann ist, der mitten in der praktischen Thätigkeit steht und der einen Teil seiner Erfahrungen hier niedergelegt hat. Die Aufgaben sind samt und sonders mit der grössten Sorgfalt ausgewählt, und ihre Lösung ist in der einfachsten Weise gegeben. Die Themate erstrecken sich über fast alle Zweige der angewandten Elektrotechnik. Jedem Kapitel, das von einem neuen Begriffe handelt, ist eine kurze und präzise Erläuterung vorausgeschickt, sodass das ganze Werkchen ein vollkommenes geschlossenes Ganzes darstellt, dessen Durcharbeitung gewiss Jedermann Befriedigung und Gewinn gewähren wird.

Borchers, Prof. Dr. W. Elektrometallurgie. Die Gewinnung der Metalle unter Vermittlung des elektrischen Stromes. 3. vermehrte und völlig umgearbeitete Auflage. I. Abteilung mit 168 Textabbildungen Leipzig 1902, Verlag von S. Hirzel. Preis Mk. 9,—.

Es mögen genügen, wenn wir unsere Leser auf das Erscheinen der neuen Auflage dieses Werkes aufmerksam machen. Eine eingehende Besprechung behalten wir uns vor, nach dem vollständigen Erscheinen des ganzen Buches zu bringen.

Zöllner, Julius, Dr., Prof. der Chemie an der Staatsgewerbeschule in Bielitz. **Die künstlichen Kohlen für elektrochemische und elektrotechnische Zwecke.** Ihre chemische Herstellung und Prüfung. Mit 102 in den Text gedruckten Figuren. Berlin 1903, Verlag von Julius Springer. Preis Mk. 8,—, geb. Mk. 9,20.

Die Kunstkohlenfabrikation bildet heutzutage einen bedeutenden Zweig der elektrotechnischen Industrie. Die Litteratur über denselben ist im Vergleiche zu seiner Ausdehnung und Produktionsfähigkeit eine sehr unbedeutende, und in Deutschland war bisher überhaupt kein Werk bekannt, das diesen Gegenstand in vollkommener und erschöpfender Weise behandelt hätte. Der Verfasser hat sich also sicherlich ein grosses Verdienst erworben, wenn er hier zum ersten Male den Versuch macht, in einem deutschen Werke den gesamten Prozess der Kohlenfabrikation sowie die dazu verwendeten Rohmaterialien, Maschinen, Apparate etc. zu beschreiben. Das Werk enthält eine ausführliche Darstellung dieser Materie und enthält zahlreiche Abbildungen und Tabellen, die das Verständnis erleichtern und Vergleiche ermöglichen. Wir empfehlen dasselbe allen Fachgenossen, die sich für diesen Gegenstand interessieren, aufs wärmste.

Heber, Georg. Elektrische Entladungen. Humoristisch-elektropoetisches Hand- und Lesebuch. Leipzig 1902, Verlagsbuchhandlung Schulze & Co. Preis Mk. 1,50.

Wem es Vergnügen macht, die gesamte Elektrotechnik in Form schlechter Gedichte vermöbelt zu sehen, der kann ja diese elektrischen Entladungen lesen. Hoffentlich hat sich der Verfasser damit vollkommen entladen, so dass er nicht noch einmal mit derartigen Geistesfunken und Gedankenblitzen auf dem Plan erscheint. Für Versmass und Schönheit der Reime, sowie für die Gedankentiefe charakteristisch ist z. B. der Vers, der uns beim Aufschlagen gerade in die Augen fällt:

Mit einer grossen Batterie
Erfand das Bogenlicht Davy.

Schade um das schöne Büttenpapier und den guten Druck!

GESCHÄFTLICHES.

Preisliste. Die Firma Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig-Sellerhausen sendet uns ihre neue Preisliste No. XXV über chemische Produkte, Maschinen, Apparate und alle Bedarfsartikel für galvanische und galvanoplastische Anstalten, Schleifereien und Polieranstalten. Dieselbe enthält eine reiche Auswahl von Chemikalien, Präparaten, Elementen, Dynamos, Regulier- und Messapparate, Akkumulatoren, Leitungsmaterialien, Anoden, Wannen für galvanische Bäder, Maschinen aller Art zur Vor- und Nachbehandlung der Waren, Galvanisiereinrichtungen, Kostenanschläge usw. Wir empfehlen diese reichillustrierte Liste der Beachtung unserer Leser.

Siemens-Schuckertwerke. Am 9. Februar ist in den in Berlin und München abgehaltenen Aufsichtratssitzungen der Siemens & Halske A.-G. und der E.-A. vorm. Schuckert & Co. die Begründung eines gemeinsamen Unternehmens beschlossen worden, derart, dass beiderseits das Fabrikations- und Verkaufsgeschäft auf dem Gebiete des Starkstromes fortan durch das neue Unternehmen betrieben wird. Die Schuckertgesellschaft bringt ihre gesamten Nürnberger Fabriken, die Siemens & Halskegesellschaft das Charlottenburger Dynamowerk und das Kabelwerk in Westend in die Gemeinschaft ein. Das Kapital der neuen Gesellschaft mit beschränkter Haftung ist auf 90 Millionen Mark bemessen worden. Die neue Gesellschaft wird den Namen Siemens-Schuckertwerke, Gesellschaft mit beschränkter Haftung annehmen und soll mit dem 1. April in Thätigkeit treten.

Die Kölner Akkumulatoren-Werke, Gottfried Hagen, Kalk b. Köln a. Rh., haben eine kleine interessante Broschüre herausgegeben, welche eine eingehende technische Beschreibung der elektrischen Rundbahn mit reinem Akkumulatorenbetrieb auf der Industrie- und Gewerbe-Ausstellung Düsseldorf 1902 enthält. Diese Broschüre bietet für jeden Fachmann eine Fülle von Anregungen, und wir wollen daher nicht verfehlen, unsere Leser auf dieselbe aufmerksam zu machen.

Elektro- und Photochemische Industrie, G. m. b. H., Berlin. Der Sitz der Gesellschaft ist gemäss Beschluss vom 11. September 1902 von Bingen nach Berlin verlegt worden. Gegenstand des Unternehmens ist Herstellung von Gegenständen, welche mit der elektrochemischen Industrie in Verbindung stehen, sowie Vertrieb derselben, sowie Erwerb und Verwertungen einschlägiger Erfindungen und Patente. Das Stammkapital beträgt 400000 Mark. Geschäftsführer sind Moritz Manes, Kaufmann in Charlottenburg, Benno Borzykowski, Kaufmann in Berlin.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patentanmeldungen.

Kl. 12i. E. 8266. Aus Einzelzellen bestehender, insbesondere zur Herstellung von Bleichlösungen dienender elektrolytischer Apparat. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21b. B. 30447. Sammlerbatterie mit übereinander liegenden Elektroden, von denen jede aus abwechselnden Lagen von Bleiblech und wirksamer Masse besteht. Henry Kingsford Padwick Barham, Portsmouth, Engl. Vertr.: August Rohrbach, Max Meyer und Wilhelm Bindewald, Pat.-Anwälte, Erfurt.

Kl. 21f. M. 20544. Bogenlampen mit Elektroden aus Leitern erster und Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Louis I. Magee, Berlin, Grosse Querallee 1.

Kl. 21g. K. 23582. Elektrolytischer Stromunterbrecher. A. Kbling, Hamburg, Mittelstr. 49a.

Kl. 21f. K. 23536. Einrichtung zur Herstellung des Kohlenniederschlages auf den Verbindungsstellen zwischen Glühfäden und ihren Zuleitungen. E. A. Krüger & Friedeberg, Berlin.

Kl. 21b. E. 7616. Elektrode für elektrische Akkumulatoren. Chaimsonowitz Prosper Elleson und Wladimir de Bobinsky, Paris; Vertr.: R. Schmehlik, Pat.-Anw., Berlin NW. 6.

Kl. 21b. E. 7920. Elektrodenplatte für alkalische Zinksammler. Thomas Alva Edison, Llewellyn-Park, V. St. A.; Vertr.: Fr. Meffert und Dr. L. Sell, Pat.-Anwälte, Berlin NW. 7.

Kl. 21b. H. 27785. Sammlerelektrode, deren den Masseträger bedeckende, wirksame Masse durch tiefe V-förmige, rinnenartige Aussparungen unterbrochen wird. Fa. Konrad Tietze, Berlin.

Kl. 21b. R. 16586. Galvanisches Element mit Regulierfüllvorrichtung. Gustav Kupprecht, Bauerngasse 14, und Emil Kuch, Wunderburggasse 7, Nürnberg.

Kl. 21b. W. 16970. Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien; Vertr.: C. Fehlert und G. Loubier, Pat.-Anwälte, Berlin NW. 7.

Kl. 12h. P. 12913. Verfahren und Apparat zur Behandlung von Gasen, Dämpfen u. dgl. mit elektrischen Funken. Harry Pauling, Brandau i. Böhmen; Vertr.: Richard Scherpe, Pat.-Anw., Berlin NW. 6.

Kl. 12i. H. 27905. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Vermittelung von Kontaktsubstanzen. Victor Hölbling, Wien, und Dr. Hugo Ditz, Brünn; Vertr.: Richard d'Heureuse, Berlin, Schlesische Strasse 39/40.

Kl. 21h. U. 2627. Nasses Gaselement. Union, Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21g. M. 22260. Röntgenröhre mit mehreren ungleichen oder ungleich in der Röhre angeordneten Kathoden. Fa. C. H. F. Müller, Hamburg.

Kl. 21b. R. 16413. Aus Hohlklammern bestehende Elektrode f. Gasbatterien. Paul Ribbe, Charlottenburg.

Kl. 21b. M. 19931. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für Sammlerelemente. Achille Meygret, Paris; Vertr.: Rich. Scherpe, Pat.-Anw., Berlin NW. 6.

Kl. 40a. E. 6870. Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von Weissblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie. Caesar Gustav Luis, London; Vertr.: A. Specht u. I. D. Petersen, Pat.-Anwälte, Hamburg 1.

Kl. 21c. A. 9356. Isolationsmaterial für elektrische Leitungsdrähte. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. B. 29713. Verfahren zur Herstellung regenerierbarer, bezw. sich während ihrer Brennzeit selbst regenerierender elektrischer Glühlampen. Dr. Fritz Blau u. Elektrische Glühlampenfabrik »Watt«, Scharf & Co., Wien; Vertr.: Dr. L. Wenghöffer, Pat.-Anw., Berlin N. 24.

Kl. 12i. H. 31824. Verfahren zur Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfahren. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 21f. B. 33083. Einrichtung zum Betriebe elektrischer Glühlampen mit elektrisch geheizten Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Pat. 123 150. Wilhelm Böhm, Berlin, Rathenower Strasse 74.

Erteilungen.

Kl. 12h. 139661. Elektrolytischer Apparat für kontinuierlichen Betrieb mit filterpressenartig zusammengefügten und von einander durch Diaphragmen getrennten doppelpoligen Elektrodenplatten. Adolf Wünsche, Charlottenburg, Spandauerstr. 2.

Kl. 21b. 139630. Sammlerelektrode aus neben- oder übereinander angeordneten gerippten Streifen von leitendem Stoff. Adolf Wilde, Glinde b. Hamburg.

Kl. 21b. 139631. Mit einer Antimon-Zink-Legierung betriebene Thermosäule. Albrecht Heil, Frankfurt a. M., Rothschildallee 3.

Kl. 48d. 139 594. Verfahren zum Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen vermittels des elektrischen Lichtbogens. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21b. 139 731. Elektrode aus Zink. Dr. Carl Düsing, Aachen, Lousbergstr. 8.

Kl. 21b. 139805. Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehendem Masseträger; Zus. z. Pat. 116 469. Albert Rieks, Gross-Lichterfelde b. Berlin.

Kl. 21h. 139 904. Elektrisches Schmelzverfahren. La Société Electro-Metallurgique Française, Froges, Isère; Vertr.: C. Fehlert und G. Loubier, Pat.-Anwälte, Berlin NW. 7.

Gebrauchsmuster.

Kl. 78e. 188 760. Funkenzünder für elektrische Minenzündung, bei welchem die Pole um die Stärke eines Sägeblattes von einander entfernt sind. Oskar Fiedler, Kotzenau.

Kl. 21d. 189092. Anordnung eines Magnetsystems für Dynamomaschinen und Motoren aus Stahlguss in einem gusseisernen rippenförmigen Gehäuse von grosser Oberfläche. Braunschweigische Maschinen-Bauanstalt, Braunschweig.

Kl. 21c. 189 368. Mit Schmelzsicherung und Blitzableiter versehener Isolator für elektrische Leitungen. Richard Weutske, Dresden.

Kl. 21h. 189555. Elektrischer Ofen zur Darstellung von Karbiden, mit horizontalem Rost aus Widerständen von dreieckigem Querschnitt, die durch ein feuerfestes Material zum Schutze gegen Durchbruch unterstützt sind. Ch. Diesler, Koblenz.

Kl. 21b. 190 163. Galvanische Batterie mit Kathoden, deren Arbeitsfläche trogartig gestaltet ist zur Begrenzung resp. Führung des Depolarisators. P. Pruss, Friedenau.

Kl. 21c. 190008. Einpoliges Umschalt-Sicherungselement mit auf der Vorderseite versenkt eingelassener, zur Aufnahme des äusseren ringförmigen Kontaktes des Schraubstöpsels ausgebildeter Kontaktschiene. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

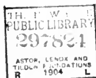
X. Jahrgang.

1903/1904.



Berlin W. 35.

M. Krayn, Verlagsbuchhandlung.



Sachregister*).

*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.



Autorenregister.

Verlag von M. Krayn, Berlin W. — Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. | Heft 1. | April 1903.

EINE METHODE ZUR ELEKTROLYTISCHEN GEWINNUNG VON ZINK AUS SEINEN ERZEN.

Von *S. S. Sadtler.*

Vor kurzer Zeit bemühte ich mich bei meinen Versuchen über elektrolytischen Niederschlag von Zink aus Zinksulfat bei Anwesenheit von Schwefelsäure, ein Verfahren zu finden, nach dem man Zink gleichförmiger als bisher niederschlagen könnte, vor allem auch frei von durch adhärierende Gasehervorgerufenen Hohlräumen und ebenso mit geringerem Stromverbrauch.

Ich hielt mir dabei die Elektrolyse der Doppelsalze gewisser Metalle gegenwärtig, wie Gold, Silber und Nickel, im Vergleich mit der Elektrolyse der einfachen Salze. In solchen Fällen geht das elektropositivere Metall von selbst nach der Kathode, während der Rest des Moleküls nach der Anode wandert. Abgesehen hiervon ist die ganze Reaktion rein chemisch und rührt die Fällung der Schwermetalle von der Wirkung des Kathions auf ein unverändertes Molekül des Doppelsalzes her.

Um ein Doppelsalz von Zink darzustellen, dachte ich an die Bildung einer zinksauren Alkaliverbindung. Eine solche wird gebildet durch Einwirkung eines Alkalihydrats auf Zinkhydroxyd. Um diese Reaktion in praktischer Art auszuführen, dachte ich an viererlei vorbereitende Reaktionen. Die erste bestand im Ausgehen vom Metall, d. h. entweder in der Einwirkung des Alkalis auf das Metall selbst mit Entwicklung von Wasserstoff oder gleichzeitiger Oxydation von Zink und Wasserstoff.

Den ersten Weg betrat ich nicht, weil das Zink sehr fein verteilt sein oder die Lösung erwärmt werden muss, wenn eine nennenswerte Reaktion überhaupt stattfinden soll. Um dem Alkali bei der Herstellung einer Zinklösung nachzuhelfen, ging ich eine Liste der Oxydationsmittel durch, welche bei einer Alkalilösung in Betracht kommen. Das einzig zweckdienliche, das eine industrielle Verwertung zulässt, den Metallniederschlag nicht verhindert und nach Art eines Kreisprozesses wirkt, war unterchlorigsaures oder unterbromigsaures Alkali.

Die dritte Reaktion oder Reaktionsreihe bestand in der Behandlung eines Zinksalzes mit einem alkalischen Oxydationsmittel wie das unterchlorigsaure Salz; als Zinksalz kam hierbei ganz besonders das natürliche Zinksulfid in Betracht.

Hier substituiert das Oxydationsmittel Sauerstoff an Stelle des Schwefels des Erzes; der Schwefel wird ausgeschieden und zinksaures Alkali gebildet.

Die vierte Reaktion bestand darin, dass man das Hypochlorid auf die mit dem Zink verbundenen Elemente, die nicht auf ihrer höchsten Oxydationsstufe stehen, einwirken

liess. Die Lösung oxydiert dieselben, löst so die Verbindung und gestattet dem freiwerdenden Zinkoxyd in statu nascendi, sich in der Aetzlauge aufzulösen.

Ich will nunmehr kurz von den drei letzten Klassen von Reaktionen und einigen Anwendungen sprechen, für die sie sich als nützlich erweisen dürften.

Die Einwirkung des Alkalihypochlorids auf metallisches Zink lässt sich, wie ich festgestellt habe, gleichfalls auf Zinn anwenden, und wenn man Ammoniak als Alkali benutzt, auch auf Kupfer.

Kurz gesagt können durch diese Reaktion Metalle, deren Oxyde im nascierenden Zustande in Alkalilauge löslich sind, von solchen getrennt werden, deren Oxyde unlöslich sind; so können Zink, Kadmium, Silber, Chrom und, in gewissen Fällen, Antimon und Kupfer von Eisen, Nickel, Blei, Mangan, Kobalt und Gold abgetrennt werden und kann man die Trennung des Goldes von den andern eben erwähnten Metallen bewirken.

Ich dachte zuerst an Weissblechabfälle und galvanisiertes Eisen; es gelang mir auch, das Zinn und Zink abzulaugen und das Eisen unbeeinflusst zu lassen.

Bei dieser Operation hat man mit zwei Schwierigkeiten zu kämpfen; die erste liegt in dem Umstande, dass das Hypochlorid auf elektrischem Wege nicht so stark herzustellen ist, wie es wünschenswert wäre, um genügend Metall in die Lösung zu bekommen, so dass es in gut regulinischer Form niedergeschlagen werden könnte. Dies kann jedoch entweder erreicht werden, indem man den Anodenraum oder die Anodenräume so einrichtet, dass die starke Laugenlösung in den Raum langsam einfliesst, so wie dies zur Bildung von Hypochlorid mit dem nascierenden Chlor nötig ist, oder indem man die Lösung zuerst mit dem Metall beschickt und bei jedem Kreisprozess nur eine gewisse Menge abscheidet, die sofort von dem Metall im Laugengefäss wieder aufgenommen wird. Die andere Schwierigkeit liegt in der Verhinderung der Bildung von Sauerstoff, was nutzlosen Stromverlust verursachen würde. Dies wird am besten dadurch vermieden, dass man in der Lösung einen guten Ueberschuss an Natriumchlorid behält, sodass ein grösserer Ueberschuss von Natronlauge vermieden wird; auch glaube ich, dass grössere Stromdichte die Bildung von Hypochlorid unterstützt.

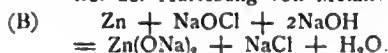
Die in Betracht kommenden Reaktionen sind:

Bei der Bildung von Hypochlorid:



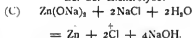
(A) $2NaOH + 2Cl = NaOCl + NaCl + H_2O$

Bei der Auflösung von Metall:



(B) $Zn + NaOCl + 2NaOH = Zn(ONa)_2 + NaCl + H_2O.$

Bei der Elektrolyse:



(C) $Zn(ONa)_2 + 2NaCl + 2H_2O = \bar{Zn} + 2\overset{+}{Cl} + 4NaOH.$

Das bei dieser Reaktion freiwerdende Chlor bildet nach (A) Hypochlorid, und das nach (A) und (B) gebildete NaCl liefert Cl nach (C) und wird bei dieser Reaktion von einem Teil des NaOH absorbiert.

Die Reaktionen, welche bei der Einwirkung einer derartigen Lösung auf Sulfiderze in Frage kommen, sind dieselben wie bei der Einwirkung auf die Metalle selbst, mit der alleinigen Ausnahme, dass sich Schwefel abscheidet und in freiem Zustande niedergeschlagen wird. Um jedoch in genügendem Masse zu wirken, muss das Erz sehr fein sein; wenn man gute quantitative Ergebnisse haben wollte, müsste es in einer Kugelmühle gepulvert und durch Blasen sortiert werden. Denn wenn kein Ueberschuss an Sulfid zur Reaktion vorhanden ist, wird nicht nur das Metall, sondern auch der Schwefel bald unter Bildung von Sulfat aufgelöst.

Bei diesem Prozess würde der Kreislauf im Uebergang der elektrolytisch oder chemisch gebildeten Hypochloridlösung in die das gepulverte Erz enthaltenden Laugentröge bestehen. Die Lösung würde am billigsten durch Salzelektrolyse zu erhalten sein; wenn man aber die oben kurz erwähnte Methode wählt, bei der eine konzentrierte Lösung von Hypochlorid zur Anwendung kommt, so schickt man Chlorgas in konzentrierte Natronlauge (etwa 40 Prozent Stärke), bis die Hälfte der Lauge aufgebraucht ist. Auf diese Weise stellt man eine 37 prozentige Hypochloridlösung dar. Nach Einwirkung auf das Erz geht die Lösung in Setztröge, wo der Schwefel abgeschieden wird, von dort nach den Kathodenräumen, dann nach der Anodenseite der Scheidewand, von wo aus sie nach dem Erz zurückgeht, womit der Kreislauf vollendet ist.

Bei einem Strome von ungefähr 50 Ampères pro Quadratmeter würde die Spannung sehr angenähert 2,5 Volt betragen, einschliesslich des Potentialfalles (infolge der Scheidewand). Die Scheidewand, die für diese Lösung am geeignetsten zu sein scheint, ist eine solche aus präpariertem Aluminiumsilikat.

Was die andere Anwendung dieser Fundamentalreaktion anbelangt, so möchte ich die Einwirkung von Hypochlorid auf ein komplexes Mineral erwähnen, bei dem das Metall, das man in Losung wunscht, bereits in der Gestalt eines Oxydes vorhanden ist, wie z. B. Franklinit. Diese Reaktion habe ich mit Erfolg beim Auslaugen von Zink benutzt. Die Wirkung scheint im Einwirken des Oxydationsmittels auf die Protoxyde von Eisen und Mangan zu bestehen; die Verbindung wird gelöst, das Zinkoxyd wird frei und löst sich sogleich in der Natronlauge auf. Hier kann der Verbrauch von Oxydationskraft des Stromes im Verhaltnis zu der gelösten Zinkmenge klein sein, die von den Mischungsverhaltnissen der niedrigeren Oxyde des Eisens und Mangans abhängt.

Ich habe soeben den Umstand beruhrt, dass Gold und Silber durch diese Methode getrennt werden können, und zwar können sie nicht nur von Blei, sondern auch von einander getrennt werden. Diese Phase meines Verfahrens ist vom kommerziellen Standpunkte aus am hoffnungsvollsten, da sie zu gewinnbringender Ausnutzung die weitesten Möglichkeiten bietet. Ich habe von der Gewinnung des Zinks im Besonderen gesprochen, weil ich in diesem Zusammenhange zum ersten Male an diese Reaktion gedacht habe. Eine ganze Anzahl von Verfahren, wie z. B. das von Ashcroft und Hoepfner, sind vorgeschlagen worden, haben jedoch, soweit mir bekannt, keinen Erfolg gezeitigt, vor allem infolge der Schwierigkeiten einer Elektrolyse in saueren Lösungen, der Auflösung und Ausfallung von Kieselsäure und der damit verbundenen Muhe. Ich habe immer geglaubt und halte auch heute daran fest, dass man gute Erfolge mit der elektrolytischen Gewinnung des Zinks mit grösserer Wahrscheinlichkeit wird durch Anwendung von alkalischen Lösungen erzielen können.

DIE DARSTELLUNG DES OZONS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. O. Kausch.*

Ozon ist bekanntlich jene Modifikation des Sauerstoffs, welche auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften auf den verschiedensten Gebieten der Technik, Industrie, Desinfektion und Medizin Verwendung gefunden hat und noch in immer steigendem Masse findet. Es dürfte daher von Interesse sein, die Entwickelung der Ozonerzeugung im Grossen zu verfolgen. Dieser Aufgabe sollen die folgenden Zeilen dienen, um so einen Ueberblick über die Bestrebungen zu gewinnen, welche alle die möglichste Vervollkommnung der Ozondarstellung zum Endziel haben.

Für die Erzeugung des Ozons im Grossen kommt lediglich der elektrische Weg in Frage, eine Thatsache, die bereits vor etwa einem halben Jahrhundert festgestellt wurde.

Von der Entdeckung Schönbeins im Jahre 1840 an, welcher das Auftreten einer durch besonderen Geruch ausgezeichneten Substanz bei der Elektrolyse des Wassers feststellte und dieser Substanz den Namen Ozon beilegte, bis zu den unter Beobachtung aller erforderlichen Kautelen durchgeführten Ozonerzeugungsverfahren der Neuzeit ist ein ziemlich langer Weg.

Die Natur, Eigenschaften und Darstellung des Ozons bildeten nach der Publizierung der Schönbein'schen Entdeckung Jahre lang den Gegenstand eingehender Studien und Diskussionen. Die ersten, die hierbei herausfanden, dass Ozon sich durch Elektrolysierung von Sauerstoff in Rohren ohne Zuhilfenahme von Drahten herstellen lässt, waren Becquerel und Fremy (1851). Andrews erklarte sodann 1855 das Ozon als eine allotrope Modifikation des Sauerstoffs, eine Erkenntnis, die alle nach ihm auf diesem Gebiete thätigen Forscher bestätigten.

Im Jahre 1857 konstruierte nun Werner Siemens einen Apparat, der nicht nur fur die noch heute im grossen Massstabe verwendeten Siemensröhren, sondern uberhaupt fur fast alle spater konstruierten Ozonisatoren grundlegend gewesen ist.

Dieser Apparat[1]) besteht aus zwei aus sehr dunnem Glas hergestellten und derartig in einander geschobenen Rohren, dass ein geringer ringformiger Zwischenraum zwischen ihnen verbleibt, durch welchen die Luft oder der zu ozonisierende Sauerstoff stromt. Sowohl die Innenseite des inneren als auch die Aussenseite des ausseren Rohres ist mit

[1]) Vergl. Andreoli, Ozone. London (1893) S. 5.

einer dünnen Zinnfolienbelegung versehen und beide Belegungen mit den Polen einer Wagner'schen Induktionsspule verbunden. Auf diese Weise werden dunkle elektrische Entladungen in dem ringförmigen Zwischenraum zwischen den beiden Belegungen erzeugt, unter deren Einwirkung das durchströmende Gas in Ozon übergeführt wird. Beistehende Figur 1 veranschaulicht den soeben beschriebenen Apparat. Diese Vor-



Fig. 1.

richtung wurde erst mehrere Jahrzehnte später in verschiedener Hinsicht verbessert, welche Verbesserungen den Gegenstand des D. R. Pat. No. 59565 (Englisches Patent No. 8929 v. J. 1891 und schweizerisches Patent No. 3743) bilden.

Es handelt sich hierbei um Neuerungen, welche folgende 3 Punkte betreffen: die elektrische Schaltung, die Natur der dielektrischen Schichten und die Konstruktion der Röhren.

Da die bisherige oben angedeutete Schaltung, welche darin bestand, dass zwischen zwei Belegungen von entgegengesetzter elektrischer Ladung eine oder zwei dielektrische Schichten und die zu ozonisierende Gasschicht gestellt wurden, bei einer cylinderförmigen Gestalt der Ozonröhre die Herstellung einer leitenden Verbindung von der inneren Belegung nach aussen erforderlich machte, was zu Uebelständen, namentlich Isolationsfehlern Veranlassung gab, so ging man zu folgender Schaltung über. Es wurden beide Belegungen aussen oder auf dieselbe Seite der dielektrischen Schicht gelegt. Der infolgedessen nötig werdende dritte leitende Körper lag dann auf der anderen Seite der elektrischen Schicht, war isoliert und ohne Verbindung mit den Belegungen. Ferner wurden als dielektrische Körper ausser den bisher verwendeten (Glas und Glimmer) alle möglichen anderen nicht leitenden Substanzen wie Porzellan, Thon, Gelatine, Emaille, mit Isolationsmasse getränktes Holz und Papier, Papiermaché, Celluloid, Guttapercha, Gummi, Horngummi u. s. w. in Vorschlag gebracht.

Bei denjenigen der genannten Stoffe, welche durch Ozon angegriffen werden, sollte als Schutz eine Paraffinschicht Verwendung finden. Die als neu in dem genannten Patente angeführte Konstruktion der Röhren besteht im wesentlichen in folgendem: In ein Metallrohr (vergl. Fig. 2 und 3) m,

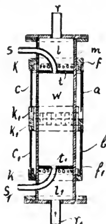


Fig. 2.

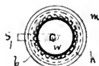


Fig. 3.

dessen äussere Oberfläche mit einem schwer oxydierbaren Ueberzug (z. B. Zinn) versehen ist, sind zwei Metallscheiben eingelötet und über bezw. unter denselben ist je eine Reihe Löcher f f angeordnet, während das Rohr oben und unten durch Scheiben verschlossen und mit den Rohrstutzen r r_1 versehen ist. Horngummiringe k k_1, die Nuten haben, umschliessen das Metallrohr und in die erwähnten Nuten wird zwischen je zwei Horngummiringe ein zylindrischer Mantel aus dielektrischem Material c c_1 ein-

gelegt, an dessen Aussenseite sich eine metallische Belegung a b befindet.

Das gesamte Gerüst aus Gummiringen und Mänteln aus dielektrischem Stoff umschliesst das Metallrohr dicht.

Die Luft oder der zu ozonisierende Sauerstoff wird bei r in die Luftkammer l eingeleitet, tritt durch die Oeffnungen f in den Mantelraum, verlässt ihn durch die Oeffnungen f^1, strömt in die Kammer l_1 ein und endlich ozonisiert aus r_1 aus. In den zwischen den Scheiben t und t^1 befindlichen Raum kann mittels des Rohres s Kühlwasser geleitet und daraus durch s_1 abgeführt werden.

Rohr m wird sodann z. B. mit dem einen Pol einer Elektrizitätsquelle verbunden und die äusseren Belegungen a b mit dem anderen Pol in Verbindung gebracht. Die elektrischen Ströme verfolgen dann die durch die punktierten Linien angedeuteten Richtungen. Selbstverständlich können auch Schaltungen der oben beschriebenen Art in diesem Apparat zur Anwendung gelangen.

Derartig konstruierte Apparate werden nun in mehr oder weniger grosser Anzahl zu einem System vereinigt, um auf diese Weise eine grössere Menge Ozon gleichzeitig erzeugen zu können. Fig. 4[1]) veranschaulicht z. B. eine Vereinigung zehn solcher Siemensröhren, die auf einem Paar paralleler Rohre angeordnet sind, deren eines die Zuführung von Luft, das andere dagegen die Zuleitung des zur Kühlung erforderlichen Wassers gestattet.

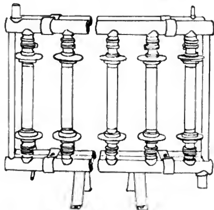


Fig. 4.

In welcher Weise die modernsten Systeme, welche mit den Siemensröhren ausgestattet sind, von der Firma Siemens & Halske montiert werden, ist aus der Patentschrift No. 133759 zu ersehen (vergl. Fig. 5). Hier sind mehrere solcher Röhren

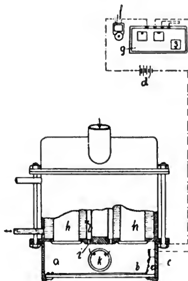


Fig. 5.

in einem Behälter vereinigt, der von Kühlwasser durchströmt wird. Bei dieser Anordnung ist nun die im Folgenden erläuterte den Betrieb der ganzen Anlage sichernde Vorkehrung getroffen. Da es beim Betriebe solcher durch kontinuierlich zu- und abgeführtes Wasser gekühlter Systeme vorkommen kann, dass das Wasser infolge der Beschädigung einer Ozonröhre einen Weg in den Sammelraum für das ozonisierte Gasgemisch findet, von wo aus es bei einer gewissen Ansammlung auch in das in diesem Raume mündende Ableitungsrohr für die Gase eintreten und damit auch den Betrieb der übrigen noch unversehrt gebliebenen Apparate der Anlage gefährden würde, so ist in dem Sammelraum eines jeden derartigen Ozonisators eine ein Signal gebende Einrichtung vorgesehen, die beim Eintreten von Wasser in diesem Raum selbstthätig funktioniert. Am Boden des unteren Gasraumes a des Ozonapparates ist zu diesem Zwecke ein Papierstreifen b horizontal ausgespannt, der in unversehrtem Zustand bei c einen Federkontakt geöffnet hält. An beide Teile dieses Kontaktes ist eine aus einer Batterie d, einem Wecker f und einem

[1]) Vergl. Andreoli, Ozone. S. 35.

Tableau g bestehende Signalanlage angeschlossen.

Tritt nun Wasser infolge des Durchschlagenwerdens der äusseren Rohrwand einer Röhre h z. B. bei l durch die Oeffnung i in den Raum a, so wird der Papierstreifen davon durchnässt, aufgeweicht und zerreisst schliesslich; der Stromkeis wird demzufolge bei c geschlossen und das Ertönen des Läutewerkes meldet die Beschadigung des Apparates, wobei die an den Tableau herabfallende Klappe den letzteren bezeichnet. Dieser Apparat kann dann sofort ausser Betrieb gesetzt werden, ebe noch Wasser in das Ableitungsrohr k überfliesst. Wie aus der genannten Patentschrift hervorgeht, besteht eine moderne Ozonanlage aus einer Anzahl je eine Vereinigung mehrerer Siemensröhren umfassender Ozonapparate, die durch Rohre mit einander verbunden sind.

Eine weitere Ausführung der Ozonapparate genannter Firma, in denen mehrere Siemensröhren vereinigt sind, ist aus der österreichischen Patentschrift No. 6687 bekannt geworden.

Dieser Apparat soll allen Ansprüchen bezüglich seines Wirkungsgrades und seiner Betriebssicherheit gerecht werden. Seine Einrichtung ist folgende (Fig. 6).

Eine grössere Anzahl von Röhren der Siemenstype ist in einem Behälter b mittels zweier Querwände c so eingebaut, dass die Ozonröhren den mittleren der durch die genannten Querwände gebildeten drei Räume durchlaufen. Die Rohren selbst bestehen im wesentlichen aus den Röhren a und g, die aus geeignetem Material hergestellt, auf ihren einander zugekehrten Seiten belegt sind und die Elektroden bilden.

Die zu ozonisierende Luft bezw. der Sauerstoff tritt in das Rohr h, aus diesem in den Vorraum d des Behälters b und von dort durch die Bohrungen i der oberen Abschlussklappe zwischen die Röhrenelektroden. Hier wird der Sauerstoff unter der Einwirkung der dunklen Entladungen in Ozon übergeführt, welches die Röhren durch die Oeffnungen j der unteren Abschlussklappe verlässt und in den Sammelraum f gelangt, wo es mit den den anderen Röhren entströmenden Gasgemischen zusammentrifft. Hier findet sodann eine innige Mischung der Gase statt, sodass selbst, wenn eine der Ozonröhren weniger wirksam ist oder ganz versagt, immer noch ein gleichmässig ozonisiertes Gasgemenge den Behälter durch Rohr k verlässt. Ausserdem wird aber infolge der Anordnung der Sammelräume d und f eine gleichmässige Zu- und Ableitung der Gase zu und von allen Röhren gewährleistet, sodass sie sämtlich zur Ozonisierung herangezogen werden.

In dem beschriebenen Apparate ist die Kuhlung insofern doppelt, als von aussen durch Wasser und von innen durch Luft gekühlt wird. Das Küblwasser befindet sich in dem mittleren Raum e des Behälters b, sodass alle Ozonröhren gleichmässig umspült werden. l und m dienen zur Zu- und Abführung des Kühlwassers. Die Kühlluft wird durch Rohre o zu- und abgeleitet, welche Rohre in das gemeinsame Verbindungsgehäuse p münden, von wo aus Leitungen q nach aussen gehen. Die Kühlluft durchstreicht also die Ozonröbren in Richtung der Pfeile entgegengesetzt der zu ozonisierenden Luft.

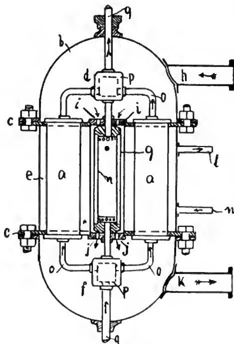


Fig. 6.

(Fortsetzung folgt.)

DER EDISON-AKKUMULATOR.

Augenblicklich beschäftigt sich aus Anlass der New-Yorker Automobilausstellung die amerikanische Fachpresse lebhaft mit dem bei dieser Gelegenheit vorgeführten Edison-Akkumulator. Wir wollen im folgenden denselben kurz beschreiben.

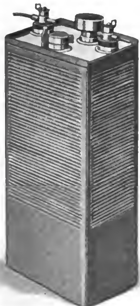


Fig. 7. Edison-Akkumulator. Aeussere Ansicht.

Zunächst ist zu erwähnen, dass das Gefäss aus Stahlblech besteht, das zur Erhöhung seiner Festigkeit auf zwei Dritteln seiner Höhe gewellt ist. Die Platten passen gerade in diesen Behälter hinein und drücken mit ihren Vertikalkanten gegen Rahmen aus Hartgummi, die zu ihrer Aufnahme mit in geeigneten Abständen angebrachten Furchen versehen sind. Sie ruhen auf vier gerillten Hartgummileisten auf und sind durch Hartgummistreifen von einander getrennt. Auf der Figur sind alle Hartgummiteile schwarz markiert und daher leicht zu erkennen.

Die Platten selbst bestehen aus sehr dünnen Stahlblechrahmen, in deren »Fenster« Briketts aus Eisen und Graphit oder Nickel und Graphit (je nachdem die Platte positiv oder negativ ist) hydraulisch eingepresst sind, die in perforierten Stahlblechkästen angebracht sind. Die Positivplatten sind sämtlich innerhalb der Zelle mit einander und mit der positiven Endklemme verbunden, welche letztere durch eine im Batteriedeckel angebrachte Isolierbüchse hindurchgeht. In ähnlicher Weise stehen die Negativplatten mit einander und mit der negativen Endklemme in Verbindung.

Im Batteriedeckel sind noch zwei weitere Oeffnungen angebracht, von denen die eine zum Fullen, die andere zum Entweichen der Gase dient. Das Gasventil ist mit einer pilzförmigen Kappe versehen, welche die

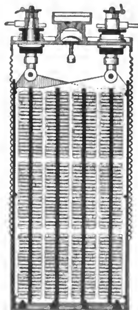


Fig. 8. Edison-Akkumulator. Durchschnitt.

beiden Kanäle, durch welche Gas entweicht, im Falle des Umkippens schliesst und jedes Austreten von Flüssigkeit wirksam verhindert. Die feine Drahtgaze, welche die äussere Oeffnung des Gasventils bedeckt, verhindert — nach dem Prinzip der Davy'schen Sicherheitslampe — ein Hineinschlagen der Flamme, wenn aussen an der Batterie die Abgase sich entzünden sollten. Der Rand des Deckels ist an dem Gefass so fest auf-

gepasst, dass diese flüssigkeits- und gasdicht verschlossen ist.

Die ausgestellten Edisonakkumulatoren besassen eine Kapazität von 200 Wattstunden und waren imstande, bei normaler Entladungsspannung (1,3 Volt pro Zelle) 160 Ampèrestunden zu liefern. Die Zellen können angeblich, ohne Schaden zu nehmen, vollständig, bis die elektromotorische Kraft Null ist, entladen werden; gewöhnlich lässt man die Spannung allerdings nicht tiefer als auf 0,75 Volt pro Zelle heruntergehen. Bei gewöhnlichen Bleiakkumulatoren, die unter normalen Bedingungen 2 bezw. 1,8 Volt pro Zelle geben, treibt man die Entladung höchstens bis auf 1,2 Volt. Jeder Akkumulator besitzt 24 Platten mit den Dimensionen 24 × 12 cm und einer Dicke von 2,5 mm.

Die Akkumulatoren sollen sich bei Automobilversuchen auf schlechten Strassen und bei starker Ueberbeanspruchung ausgezeichnet bewährt haben. So unterschied sich eine Platte, die aus einer Batterie entnommen war, mit der ein Wagen eine 4960 km lange Fahrt zurückgelegt hatte, nur durch leicht gelbliche Färbung von einer neuen, ungebrauchten. Die Platten können ohne Beschädigung mit einem Entladestrom von 200 Amp. entladen werden. Augenblicklich werden in New-York noch weitere Versuche an Lastwagen angestellt; wenn auch diese günstig ausfallen, dürften die Akkumulatoren, und zwar noch in diesem Frühjahr, auf den Markt gebracht werden.

Erwähnenswert ist noch, dass an der Füllvorrichtung ein Trichter mit Schwimmer angebracht ist, an dem man den augenblicklichen Flüssigkeitsstand ablesen kann.

A. G.

(Eine ausführliche Darstellung der Affaire Jungner-Edison werden wir im nächsten Hefte bringen. D. Red.)

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1902.

Von *Dr. M. Krüger*. (Schluss.)

Alkali-Industrie.

Von besonderer Bedeutung für die theoretische Erkenntnis der Vorgänge bei der Alkalichloridelektrolyse sind die vielen Untersuchungen, die F. Foerster im Verein mit seinen Schülern seit geraumer Zeit veröffentlicht hat. Mit E. Müller[173]) stellte er die bei der elektrolytischen Darstellung von Alkalihypochloriten- und chloraten erreichbaren Strom- und Energieausbeuten sowie die Umstände fest, welche dieselben verändern können. Eine umfangreiche Arbeit über Alkalichloridelektrolyse an Kohlenelektroden hat L. Sproesser[174]) veröffentlicht. Den Einfluss von platinierten Platinelektroden bei der Elektrolyse von Alkalichloriden behandelt ein von Foerster auf der 9. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft gehaltener Vortrag[175]). Mit E. Müller studierte F. Foerster das Verhalten der unterchlorigen Säure und ihrer Salze bei der Elektrolyse[176]). Das Amalgamverfahren hat F. Glaser[177]) einer wissenschaftlichen Durcharbeitung unterzogen. Ueber das neue Glockenverfahren der Alkalichloridelektrolyse, wodurch Diaphragmen vermieden werden, hat G. Adolph[178]) wertvolle Beiträge geliefert. E. Seibert[179]) schildert die Apparate und Arbeitsweisen, welche zur Herstellung von Aetzalkalien auf elektrochemischem Wege in Verwendung stehen. Eine Veröffentlichung von Weightman[180]) behandelt die für die elektrolytischen Alkaliprozesse verwendeten Anoden aus den verschiedensten Materialien. A. Brochet bespricht in einer grösseren Abhandlung die für die industrielle Darstellung der Hypochlorite verwendeten Apparate von Hermite, Kellner, Haas & Oettel mit Angaben von Nutzeffekten und Gestehungspreisen[181]). Neue Gesichtspunkte für die elektrolytische Darstellung der Soda und des Chlors stellt J. Hobart[182]) auf.

Eine für die Alkaliindustrie wichtige Untersuchung über die Löslichkeit von Chlor-

[173]) Zts. f. E. VIII, 8.
[174]) Zts. f. E. VII, 971.
[175]) Zts. f. E. VIII, 515.
[176]) Zts. f. E. VIII, 633.
[177]) Zts. f. E. VIII, 552.
[178]) Zts. f. E. VII, 581.
[179]) Diese Zeitschr. VIII, 167.
[180]) The Engin. and Mining Journ. 1900. 127. Diese Zeitschr. VII, 206.
[181]) Diese Zeitschr. VII, 263.
[182]) Diese Zeitschr. VIII. 173.

alkalien und Aetzalkalien verdanken wir F. Winteler[183]. Das Rhodin'sche Verfahren der Darstellung von Aetzalkalien mittelst Quecksilberkathoden schildert ein Artikel in dieser Zeitschrift IX, 4. Eine Uebersicht über neuere Modifikationen von elektrolytischen Zellen mit Quecksilberelektroden bringt El. World and Engineer 50, 248[184]), worin die von Kynaston, Kelly, Anderson und Rhodin besprochen sind. Ueber eine Reihe von Apparaten zur Gewinnung von Aetznatron unter Anwendung einer der bekannten Hargreaves'schen Diaphragmenelektrode ähnlichen Einrichtung verbreitet sich C. P. Townsend[185]). Der von der Fabrik für elektrische Bleichapparate in Pfronten hergestellte sehr kompendiöse Apparat ist in dieser Zeitschrift IX, 142 beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung der elektrischen Bleichapparate System Haas und Oettel, sowie die damit erhaltenen Resultate veröffentlicht F. Oettel[186]). Gegen einige Ausführungen Oettels wendet sich V. Engelhardt[187]), worauf F. Oettel Gegenerklärungen bringt[188]). Eine Beschreibung der Electrolytic Alcali Company Middlewich bringt H. Borns[189]).

Von neueren Verfahren sind folgende zu nennen:

H. A. Cohn und E. Geisenberger (D. R. P. 121932)[190]) scheiden das bei der Elektrolyse von Alkalichloriden entstehende Aetzalkali durch starke Abkühlung in fester Form kontinuierlich ab. Um die bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen an der Anode entstehenden Sauerstoffverbindungen des Chlors zu zerstören, wird nach dem Verfahren der Societé anonyme suisse de l'Industrie électrochimique Volta Salzsäure, welche man durch Verbrennen eines Teils des Chlors mit Wasserstoff herstellt, in die Anodenkammern einleitet (D. R. P. 116411)[191]). H. Müller versetzt die Quecksilberkathode zur Vermeidung der Uebersättigung mit Alkalimetall an ihrer Oberfläche durch einen Pressluftstrom in Zirkulation (D. R. P. 113603)[192]). Bei dem Elektrolysierapparat von Eycken, Leroy und Moritz (D. R. P. 114391) sind die Elektroden sehr nahe beisammen, so dass der Elektrolyt in ganz dünner Schicht zwischen denselben hindurchfliessen muss. E. Franke[193]) empfiehlt die bekannte Nernst'sche Methode der Darstellung von Natriumamalgam vermittelst eines fliessenden Quecksilberstrahles zur industriellen Gewinnung von Alkali und Chlor. Bei dem Apparat von Kynaston (D. R. P. 126317) wird durch die Anordnung von zwischen die Anoden geschalteten mit Quecksilber gefüllten Platten eine günstige Vergrösserung der Kathodenfläche erzielt. Ch. E. Acker (D. R. P. 117358)[194]) stellt Aetznatron durch feuerflüssige Elektrolyse von Natriumchlorid mit zirkulierender Bleikathode her. Eine sehr eingehende Schilderung dieses Verfahrens bringt diese Zeitschr. VIII, 142. M. Haas und F. Oettel (D. R. P. 114739)[195]) haben an ihren Apparaten zur Gewinnung von Bleichlauge die Einrichtung getroffen, dass der auftretende Wasserstoff eine rapide Zirkulation der Flüssigkeit bewirkt. Das Verfahren von Gibbs (American Pat. 665426 und 665427) zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten benutzt diaphragmenlose Zellen mit sehr nahe bei einander stehenden Elektroden, an denen die zu elektrolysierende Lösung in raschem Strome vorbeigeführt wird. Die Stromdichte wird so hoch gewählt, dass sich die Temperatur auf 40 bis 60° hält (46 Amp. pro qdm), während man die Anreicherung an Chlorat nur bis zu 3%, treibt, um die Stromausbeute zu erhöhen.

Pyroelektrochemie.

Durch die Anwendung des elektrischen Stromes hat die Chemie der hohen Temperaturen schon manche wertvolle Bereicherung erfahren, und fortgesetzt ist man bemüht, das so bequeme und mächtige Hilfsmittel zu immer neuen Prozessen auszunützen. Immer wieder vermehrt sich die Anzahl der Schmelzöfenkonstruktionen und der chemischen Verbindungen, welche durch elektrische Hitze gewonnen werden.

Von den elektrischen Schmelzöfen ist folgendes zu erwähnen. Der Ofen von O. Vogel (D. R. P. 120831)[189]) enthält mehrere Lagen übereinander befindlicher rostartig angeordneter band- oder stabförmiger Erhitzungswiderstände, um so das durchfallende Schmelzgut sicher zur vollständigen Schmelzung zu bringen. Bei dem elektrischen Schmelzofen der E. A. G. vorm. Schuckert & Cie.

183) Zts. f. E. VII, 360.
184) Diese Zeitschr. IX, 13.
185) El. World and Engin. 1902 16. diese Zeitschr. IX, 176.
186) Zts. f. E. VII, 315.
187) Zts. f. E. VII, 390.
188) Zts. f. E. VII, 449.
189) Zts. f. E. VIII, 213.
190) Diese Zeitschr. VIII, 285.
191) Diese Zeitschr. VIII, 235.
192) Diese Zeitschr. VIII, 46.
193) Amr. Electrician 13, 104.
194) Diese Zeitschr. VIII, 189.
195) Diese Zeitschr. VIII, 110.
196) Diese Zeitschr. VIII, 209.

(D. R. P. 119464)[197]) sind zwischen die Elektroden eine Anzahl von Kohlenblöcken eingeschaltet, so dass die Schmelzprozesse an einer grösseren Anzahl von Stellen gleichzeitig erfolgen können. Bei einem weiteren Ofen (D. R. P. 119541 a. a. O.) sind zu gleichem Zwecke eine Reihe übereinanderliegender Trichter aus Kohle angebracht. Einen Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden, hat sich Ch. A. Keller (D. R. P. 122271)[198]) patentieren lassen. Einen elektrischen Ofen für Versuchszwecke, der aus sogenannten Normalkabelsteinen aufgebaut ist, hat L. Liebmann angegeben[199]). Der Ofen von Roberts (Amerik. Pat. 690319) enthält die Elektroden in Form eines Winkels angeordnet, so dass das dazwischen gebrachte Schmelzgut beim Herabrutschen immer stärker erhitzt wird, bis es unten abschmilzt. In den elektrischen Ofen von Hewes (Amerik. Pat. 651167) wird die eine der horizontal gelagerten Elektroden durch Zahn und Trieb verstellt, in dem Masse, als die Mischung sich in Calciumkarbid verwandelt. Die grosse Staubbildung beim Calciumkarbidprozess und das Verbrennen der Elektrodenfassungen durch die Kohlenoxydflammen will Horry (Amerik. Pat. 656156) dadurch vermeiden, dass er die Elektroden ganz in das in einem weiten Cylinder befindliche Gemisch einsetzt. Aehnlich verfährt Morehead (Amerik. Pat. 664333 u. 664334). Zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff unter Verwendung elektrischer Erhitzung benutzt M. Taylor[200]) einen schornsteinförmigen elektrischen Ofen. Einen Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für Schmelzprozesse hat F. Morani (D. R. P. 127089)[201]) konstruiert. Eine gleichmässige Schmelzung durch den Lichtbogen erzielt E. Graner (D. R. P. 127833) dadurch, dass er das Schmelzgut durch eine hohle Elektrode dem in Bewegung befindlichen Schmelzherd zuführt. Eine Anzahl von Ofenkonstruktionen, welche die Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen ermöglichen, beschreiben A. Minet und A. Neuburger[202]). — Die elektrische Erhitzung wendet man neuerdings auch zum Schmelzen des Glases an. Die Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege Becker & Cie. hat sich für diesen Zweck verschiedene Oefen patentieren lassen (D. R. P. 124702, 128250), welche in dieser Zeitschrift IX, 69 und 179 beschrieben sind.

Die Temperatur, welche im elektrischen Ofen auftritt, und der Nutzeffekt derselben wird von G. Gin[203]) mit allgemeinen Zahlen berechnet. Der gleiche Forscher giebt[204]) theoretische Erklärungen über die merkwürdige Thatsache, dass bei der Darstellung von Calciumkarbid in der Umgebung der beweglichen Elektrode Sauerstoff gefunden wird und dass ferner metallisches Calcium auftritt. Um die Bildung von Calciumkarbid zu befördern, lässt Ch. Diesler (D. R. P. 125029)[205]) die Reaktion unter starkem Kohlensäuredruck vor sich gehen.

Die Eigenschaften des flüssigen und destillierten, im elektrischen Schmelzofen gewonnenen Kalks hat H. Moissan[206]) studiert. Dabei fand er, dass Kohlenstoff von flüssigem Kalk zu Karbid gelöst wird, in überschüssigem Kalk entsteht auch Calciummetall, welches sich verflüchtigt. Bor wirkt unter Bildung von Borat und Borid $CaBo_6$ auf flüssigen Kalk ein. Metalle werden aufgenommen und geben Veranlassung zur Bildung gefärbter Verbindungen, so beispielsweise metallisches Platin.

Durch Reduktion von Tantalsäure im Ueberschuss mit Kohle erhielt Moissan metallisches Tantal mit 0,5% C, doch verdampft dabei gleichzeitig ein grösserer Teil des Metalles. H. Moissan und W. Dilthey[207]) haben ein Calciumsilicid $CaSi_2$ aus Kalk und Silicium im elektrischen Ofen dargestellt. Dasselbe geht mit Kohle erhitzt in Calciumkarbid und Karborundum über. Durch Zusammenschmelzen von Acetylen und Methan liefernden Karbiden wollten S. A. Tucker und H. R. Moody[208]) ein Karbid erhalten, welches Aethylen beim Zusammenbringen mit Wasser liefert. Dies gelang aber nicht, dagegen erhielten sie aus einem Gemisch von Bariumsilicid $BaSi_2$ und Bariumkarbid äthylenhaltige Gase. Die beiden Forscher haben auch Aluminium aus Aluminiumoxyd und Calciumkarbid im elektrischen Ofen dargestellt, bei zu langer Erwärmung entsteht leicht auch Aluminiumkarbid. Zur Herstellung von Bormetallen neben Calciumkarbid wird nach dem Verfahren von Baker (D. R. P. 126942) ein Gemisch von Panthermit mit dem betreffenden Metall und Kohle im

197) Diese Zeitschr. VIII, 284.
198) Diese Zeitschr. IX, 20.
199) Zts. f. E. VIII, 128.
200) Journal de l'Electr. 1902, VII, d. Zeitschr. IX, 131.
201) Diese Zeitschr. IX, 132.
202) Diese Zeitschr. IX, 139.
203) Diese Zeitschr. IX, 26.
204) Diese Zeitschr. IX, 73.
205) Diese Zeitschr. IX, 111.
206) Compt. rend. 134, 136.
207) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1106.
208) Journ. of Soc. chem. Industry 20, 971.

elektrischen Ofen erhitzt. Zur Gewinnung des Vanadins aus Vanadinerzen erzeugt H. Procter Smith[209]) eine Vanadineisenlegierung im elektrischen Ofen mit Aluminium und Kohle als Reduktionsmittel. Durch Zusammenschmelzen von Ceroxyd mit ungenugender Menge Kohlenstoff im elektrischen Ofen erhielt J. Sterba[210]) ein Ceroxydkarbid $Ce\,C_2 \cdot 2\,Ce\,O_2$.

Eine zusammenfassende Uebersicht über die Metallkarbide nach ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften hat H. Moissau veröffentlicht[211]).

Sonstige anorganische Chemie.

Die Anwendung des Ozons in der Technik macht ganz bemerkenswerte Fortschritte, besonders zur Reinigung von Trinkwasser in solchen Städten, welche kein Quellwasser zur Verfügung haben und Flusswasser oft sehr zweifelhafter Sauberkeit verwenden müssen. Ueber zwei Anlagen, welche die Firma Siemens & Halske eingerichtet hat, nämlich Wiesbaden-Schierstein und Paderborn, bringt ein Artikel von G. Erlwein[212]), sehr interessante Angaben. Ersteres Werk ist fur eine stündliche Maximalleistung von 250 cbm eingerichtet und in zwei selbstandige Betriebshälften zerlegt. Das zu reinigende Wasser wird durch Turme mit Kiesfüllung herabrieseln lassen, einem Strom von Ozon entgegen, welches sich im Wasser auflost und dasselbe sterilisiert. Die Ozonapparate sind die gewöhnlichen Siemensröhrenapparate, sie sind in der Zahl 48 vorhanden und mit einem Pol geerdet, weil sie durch Wasser gekuhlt werden. Durch Sicherheitsvorrichtungen ist dafur gesorgt, dass beim Versagen der Ozonapparate auch der Zufluss des Wassers zu den Turmen unterbrochen wird, so dass kein unsterilisiertes Wasser in die Reinwasserleitung gelangen kann. Die Kosten des Ozons pro cbm Wasser betragen 0,4 Pfg. Die Abtotung der Bakterien ist eine durchaus zufriedenstellende, es werden die pathogenen Bakterien alle, und die harmlosen Wasserbakterien, welche sehr widerstandsfähig sind, bis auf einige vernichtet. — Einen die Reinigung des Trinkwassers durch Ozon behandelnden Vortrag hielt H. J. van 't Hoff-Rotterdam auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft[213]). Er bezog sich auf die von der Firma Vosmaer Lebret in Nieuwersluis bei Amsterdam hergestellten Apparate und Anlagen. Erstere besitzen kein Dielektrikum und werden mit 10000 Volt Wechselstrom betrieben. Jeder Apparat verbraucht 2500 Watt. Die Kosten für die Ozonisierung eines cbm sollen $^1/_4$ bis $^1/_2$ Pfg. betragen, und dabei ist das erhaltene Wasser praktisch steril.

A. Ladenburg[214]) hat Versuche unternommen, um die besten Bedingungen für die Ozonbildung festzustellen. Er hat dabei gefunden, dass fur eine gegebene Spannung des Primärstromes das Optimum für die Ausbeute bei einer bestimmten Intensität des Stromes liegt, von wo aus es nach beiden Seiten herabgeht. Im Gegensatz hierzu hat A. Chassy[215]) festgestellt, dass die Menge des Ozons unabhängig ist von der Stromstärke, wenn man nur den Strom genügend lange einwirken lasst. Von 12000 Volt ab wächst die gebildete Ozonmenge proportional mit dem Quadrat der Spannung und zwar ist je nach dem Apparat der Proportionalitätsfaktor verschieden.

Sehr merkwürdige Beobachtungen machte K. Kellner bei der Behandlung von Bromdampf mit hochgespannten Teslaströmen[216]). Nach längerer Versuchsdauer bildet sich in den Ozonapparaten, welche ganz aus Glas bestanden und zugeschmolzen waren, ein Belag von schwefelgelber Farbe, welcher sich als aus kleinen Krystallen bestehend erwies. Bei einigen Röhren war nach dieser Zeit das Brom vollständig verschwunden. Ueber die Natur dieses Körpers ist vorlaufig noch nichts genaueres bekannt.

Der Lösung des Problems der Diamantenherstellung glaubt A. Ludwig[217]) sehr nahe gerückt zu sein. Er erhitzte Kohlenstoff unter einem Druck von 1200 Atm. zum Schmelzen und kühlte denselben dann plötzlich durch einströmendes Wasser von 2000—3000 Atmospharen Druck ab, wodurch kleine Diamanten und auch schwarze Krystalle, scheinbar eine neue Modifikation von Kohlenstoff entstanden. Versuche, welche die Zerlegbarkeit des Siliciums beweisen sollen, hat Th. Gross[218]) ausgefuhrt.

F. Foerster und A. Friessner[219]) haben bei die interessante Beobachtung gemacht, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsaure und Natriumhydroxyd (besonders des letzteren) zwischen platinierten Elektroden die Klemmspannung bei gleichbleibender Stromstärke

[209]) Journ. of chem. Soc. 1901, 1183.
[210]) Compt. rend. 134, 1056.
[211]) Zts. f. E. VIII, 44. Ref.
[212]) Zts. f. E. VIII, 881.
[213]) Zts. f. E. VIII, 504.
[214]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3849.
[215]) Compt. rend. 134, 1298.
[216]) Zts. f. E. VIII, 500.
[217]) Zts. f. E. VIII, 273.
[218]) Diese Zeitschr. IX, 99.
[219]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2515.

fortwährend steigt, dadurch, dass sich das Anodenpotential succesive erhöht. Die auf das hohe Potential gebrachte Anode verhält sich elektrolytisch in anderer Weise als eine solche mit dem gewöhnlichen geringeren Potential, indem beispielsweise Natriumsulfit $Na_2 SO_3$ durch dieselbe bei der Elektrolyse in Natriumdithionat übergeführt wird, während die Anode niedrigen Potentials nur die Oxydation des Sulfits zu Sulfat bewerkstelligt. Es tritt also eine Ueberspannung für die Sauerstoffentladung an der Anode ein, welche energischere Oxydationswirkungen auslöst, als dies sonst der Fall ist. Ganz ähnliche Verhältnisse haben E. Müller und O. Friedberger[220]) bei der Darstellung von überjodsaurem Kalium gemacht. Da in saurer Lösung dieser Anstieg des Potentials an der Anode weniger gut erfolgt, so war es nicht möglich, die Jodsäure selbst in Ueberjodsäure (wenigstens in grösserem Betrage) überzuführen. Dies gelang jedoch bei Benützung von Bleisuperoxydanoden, an welchen bekanntlich eine hohe Ueberspannung für die Sauerstoffentladung auftritt.

Die Darstellung überschwefelsaurer Salze durch Elektrolyse ohne Diaphragma haben E. Müller und O. Friedberger[221]) versucht, wobei sich ergab, dass in sauren Ammonsulfatlösungen die Stromausbeute durch Reduktion auch trotz eines Kaliumchromatzusatzes zum Elektrolyten sich rasch vereinigte, während in ammoniakalischer Lösung zwar die Reduktion fast ganz zurücktritt, dagegen starke Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff erfolgt. Neutralisiert man aber das bei der Elektrolyse entstehende Ammoniak von Zeit zu Zeit, so sind die Ausbeuten sehr gut, und gleichzeitig wird die Spannung durch die Fortlassung des Diaphragmas beträchtlich verringert (5,9 statt 8 Volt). Hydrosulfilte erhält A. R. Frank (D. R. P. 125 207)[222]) durch elektrolytische Reduktion von Bisulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. P. Lebeau[223]) hat durch Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumkaliumchlorid mit einer Antimonkathode und Graphitanode Lithiumantimonid $SbLi_3$ hergestellt. Metallisches Calcium ist von verschiedenen Experimentatoren dargestellt worden. W. Borchers und L. Stockem[224]) erhielten dasselbe bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumchlorid in Form eines Schwammes, welcher 10% und mehr Chlorcalcium enthält und durch Umschmelzen in reines Caleium verwandelt werden kann. In regulinischem Zustande gewannen O. Ruff und W. Plato[225]) dieses Metall bei der Elektrolyse von Chlorcalcium oder eines Gemenges von Chlorcalcium und Fluorcalcium uach der alten Bunsen-Mathiessen'schen Anordnung. Auch K. Arndt[226]) hat in ähnlicher Weise Calcium in Form von Kugeln gewonnen. Durch Elektrolyse geschmolzene Strontiumchlorids ist Borchers und Stockem[227]) die Darstellung des metallischen Strontiums gelungen. Die gleichzeitige Abscheidung von Nickel und Magnesium aus Lösungen von Nickelsulfat und Magnesiumsulfat in Form schöner festhaftender Niederschläge mit etwa 10% Mg.-Gehalt erzielte A. Coehn[228]). Eine interessante Abhandlung über die Darstellung der Metalle der Cergruppe durch Schmelzelektrolyse veröffentlichten W. Muthmann, H. Hofer und L. Weiss[229]). Die dazu verwendeten Apparate zeichnen sich durch ihre Kompendiosität aus und sind deshalb gegenüber der Ansicht von Borchers als durchaus originell zu bezeichnen, vornehmlich der sogenannte Wechselstromofen, bei welchem durch mit Wechselstrom zum Gluhen erhitzte Kohlenstäbe eine kräftige Heizung des Elektrolyten während der Elektrolyse erfolgen kann. — Die Elektrolyse des geschmolzenen Aetznatrons haben M. Le Blanc und J. Brode[230]) durchgeführt. Die Messung der Zersetzungsspannung ergab zwei Punkte 1,3 Volt und 2,2 Volt, bei welchen entsprechend H- resp. Na-Ionen an der Kathode neben den OH-Ionen an der Anode entladen werden. Ferner wurden quantitative Messungen des an den beiden Elektroden abgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs ausgeführt und konstatiert, dass an der Anode Wasserbildung eintritt, wodurch sich mit Sicherheit feststellen liess, dass wasserfreies Natriumhydroxyd bei der Elektrolyse im Schmelzfluss glatt in Na und OH zerfällt, welch letzteres die bekannte Reaktion unter Bildung von H_2O und O eingeht. In gleicher Weise wurde von Le Blanc und Brode[231]) das geschmolzene Aetzkali der Untersuchung unterworfen und als Abscheidungspunkte 1,2 und 2,1 Volt für H- bezw. Ka-Ionen gefunden. Merkwürdigerweise tritt bei dem

220) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2652.
221) Zts. f. E. VIII, 230.
222) Diese Zeitschr. IX, 3.
223) Compt. rend. 134, 231 u. 282.
224) Zts. f. E. VIII, 757.
225) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3612.
226) Zts. f. E. VIII, 862.
227) Zts. f. E. VIII, 759.
228) Zts. f. E. VIII, 591.
229) Ann. chem. pharm. 320, 231.
230) Zts. f. E. VIII, 698.
231) Zts. f. E. VIII, 817.

Punkte 1,2 Volt kein Sauerstoff an der Anode auf, es zeigte sich aber, dass derselbe zur Bildung von Kaliumsuperoxyd verbraucht wurde. Einige Ausstellungen, die Le Blanc und Brode an einer früheren Arbeit von Sacher über die Elektrolyse des geschmolzenen Natriumhydroxyds machten, weist R. Lorenz[232]) zurück.

Das Verhalten des Bleis als Anode in Natriumhydroxydlösung und der Elektrolyse bleioxydhaltiger Natronlaugen studierten K. Elbs und J. Forsell[233]). — Zur Herstellung der vierwertigen Bleisalze ist bekanntlich die Elektrolyse ganz besonders geeignet. Neuerdings hat K. Elbs[234]) auch das Plumbichlorid dargestellt, indem er Salzsäure unter Benutzung einer Bleianode, welche über einer Kohlenanode angebracht war, elektrolysierte. Die Reaktion verläuft wohl in der Weise, dass an der Kohlenanode entwickeltes Chlor das an der Bleianode in hoher Konzentration entstehende Bleichlorid ins vierwertiges Bleichlorid überführt. Ein weiteres Plumbisalz, das Plumbiphosphat, hat F. Fischer[235]) durch Elektrolyse von Phosphorsäure mit Bleianode erhalten. Colloidales Quecksilber hat J. Billitzer[236]) durch Elektrolyse sehr verdünnter Merkuronitratlösungen mit Platinkathoden gewonnen. Die Bedingungen der Bildung von Zinnschwamm und Zinnkrystall bei der elektrolytischen Zinnabscheidung hat W. Pfanhauser jr.[237]) aufgefunden. Die Schwammbildung tritt ein, wenn Zinnsalzlösungen in die die Kathode umgebende, an pimär gebildeten, stark dissociierten Salzlösungen konzentrierte Schicht eindiffundieren, daher wird durch Flüssigkeitsbewegung die Schwammbildung vermindert. Deutliche Krystallbildung hingegen tritt ein, wenn der Elektrolyt frei ist von Kationen solcher Leitungssalze, welche imstande wären, Alkalihydroxyd und ähnliches zu bilden, und die Krystalle sind um so besser gebildet, je kleiner das Kathodenpotential ist.

Das bekannte Verfahren von C. Luckow zur direkten elektrolytischen Herstellung von unlöslichen Salzen und Oxyden aus Metallen haben M. Le Blanc und E. Bindschedler[238]) einer näheren Prüfung bei dem Chromat unterzogen. J. Rieder[239]) hat die Beobachtung gemacht, dass beim Niederschlagen von Kupfer auf einer Schwefelmatrize der zur Aufhängung dienende Kupferdraht unter Bildung von Schwefelkupfer zerstört wird. Andere Metalle sind weniger befähigt, in Schwefelmetall überzugehen. Natriumpermanganat stellt G. J. A. Griner (D. R. P. 125 060)[240]) durch Elektrolyse von Mangankarbid in Aetznatronlösung her. Das überschüssige Aetznatron entfernt er durch weitere Elektrolyse, wodurch Na an die Kathode wandert. J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin (D. R. P. 124 986)[241]) verwenden zur Reinigung von Wassern unlösliche Manganate der Erdalkalimetalle unter Mitwirkung des elektrischen Stromes. Auch zur Reinigung von Alkohol und zur Geschmackverbesserung von Spirituosen soll das gleiche Verfahren Anwendung finden. Bleisuperoxyd erzeugt die Chemische Fabrik Griessheim-Elektron (D. R. P. 124 412)[242]) durch Elektrolyse von wässerigen Lösungen von Alkalichloriden, welche Bleiglätte suspendiert enthalten, mit Anoden aus Platin oder Kohle und Kathoden aus Eisen, welche zur Vermeidung von Reduktionswirkungen in Pergament eingehüllt werden. Ein Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege hat sich F. Darmstädter D. R. P. 117 949)[243]) patentieren lassen.

Analytische Chemie.

Von Arbeiten auf elektroanalytischem Gebiete ist verhältnismässig wenig zu berichten. Wichtig ist eine Publikation von E. Bindschedler[244]) über die Bestimmung von Quecksilber auf elektrolytischem Wege. In dieser Arbeit wird nachgewiesen, dass die Fällung des Quecksilbers aus schwefelsaurer Lösung entgegen den Angaben von Neumann erst nach 7 Stunden vollständig wird. Ebenso wenig ist die Füllung aus cyankalischer Lösung in 1 Stunde beendet. Sie wird auch scheinbar bei einer Dauer von 16 Stunden noch nicht vollständig. Doch rührt dies davon her, dass infolge der angewendeten verhältnismässig hohen Stromdichte eine ziemlich starke Erwärmung des Elektrolyten eintritt, wodurch sich Quecksilberverluste durch Verdampfen ergeben. Bei niedrigen Stromdichten sind die Resultate dagegen sehr gut. Will man mit hohen Stromdichten arbeiten, so erhält man auch brauchbare Resultate, wenn man nur durch

232) Zts. f. E. VIII, 873.
233) Zts. f. E. VIII, 760.
234) Zts. f. E. VIII, 512.
235) Zts. f. E. VIII, 398.
236) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1929.
237) Zts. f. E. VIII, 41.
238) Zts. f. E. VIII, 255.
239) Zts. f. E. VIII, 370.

240) Diese Zeitschr. IX, 111.
241) Diese Zeitschr. IX, 92.
242) Diese Zeitschr. IX, 45.
243) Diese Zeitschr. VIII, 257.
244) Zts. f. E. VIII. 329.

Zugeben von Wasser dafür sorgt, dass das Quecksilber immer von Flüssigkeit bedeckt ist, damit nicht infolge der höheren Temperatur des Elektrolyten Quecksilber verdunstet. — Die elektroanalytische Füllung des Cadmiums geschieht nach E. H. Miller und R. W. Page[245]) am besten in der Weise, dass man 0,2 g Cadmium in Form des Chlorids in 150 ccm Wasser löst, so viel Cyankalium zusetzt, bis sich der Niederschlag eben wieder löst, und hierauf während 16 Stunden einen Strom von 0,1—0,16 Amp. pro 100 qcm einwirken lässt. Schädlich wirkt ein zu grosser Ueberschuss von Cyankalium sowie grössere Mengen fremder Salze. — Von den bisher bekannten Wismutbestimmungsmethoden ist nach den Versuchen von Hell[246]) die Vortmann'sche Methode nocb die beste. Bei dieser wird das Wismut gleichzeitig mit Quecksilber als Amalgam gefällt, doch muss man etwa fünfmal so viel Quecksilber als Wismut niederschlagen, um einen guten Niederschlag zu erhalten. Nach O. Brunck[247]) gelingt nun die Abscheidung festhaftenden Wismuts in ganz hervorragender Weise, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet. Als Kathode benutzt man die von Winkler vorgeschlagene Platindrahtnetzelektrode, der Elektrolyt ist eine mit 2 % (der Metallmenge) freier Salpetersäure angesäuerte Wismutnitratlösung vom Volum 100 ccm. Die Elektrolyse wird mit 2 Volt ausgeführt, bei einer Anfangstemperatur von 70—80°, und zwar soll bei mehr als 0,1 g Metall die anfängliche Stromstärke 0,5 Amp., bei weniger als 0,05 g Metall dagegen 0,1 Amp. nicht überschreiten. Nach dem Einschalten des Stromes lässt man den Elektrolyten sich von selbst abkühlen, wobei gleichzeitig die Stromstärke entsprechend sinkt. Das Wismut schlägt sich als hellgrauer, dichter und festhaftender Niederschlag von rötlichem Stich an der Netzelektrode nieder. Bei zu grossem Säurezusatz scheidet sich das Metall in Krystallnädelchen ab. — Eine etwas merkwürdige elektrolytische Trennung des Kobalt von Nickel hat Dimitry Balacbowsky[248]) angegeben. Bei derselben wird das Nickel aus einer mit Rhodanammonium, Harnstoff und Ammoniak versetzten Acetatlösung durch eine Stromdichte von 0,8 Amp. ausgefällt, während Kobalt nicht abgeschieden wird. Der Nickelniederschlag besteht aber nicht aus reinem Metall, sondern enthält Schwefel und muss durch eine zweite Fällung nach einer der bekannten Methoden bestimmt werden.

Zur Auffindung und Bestimmung kleiner Mengen von Metallen in Nahrungs- und Genussmitteln eignet sich nach L. Medicus und Mebold[249]) die Elektrolyse ganz besonders. Vor der Fällung ist es natürlich nötig, die organische Substanz zu zerstören, was durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nach Kjeldal (jedoch ohne Quecksilberoxydzusatz) gelingt. Ist Zink zu bestimmen, so benutzt man die cyankalische Lösung, welcher etwas Natriumhydroxyd zugesetzt wird, um die Mitfällung von Eisen zu verbindern, welches immer mit anwesend ist. Die Fällung des Kupfers lässt sich in schwefelsaurer Lösung vornehmen, die des Zinns in Lösung mit saurem oxalsaurem Ammon. Zur Bestimmung eines Bleigehaltes wird der Abdampfrückstand, welcher von der Behandlung der organischen Substanzen mit konz. Schwefelsäure bleibt, in essigsaurem Ammoniak gelöst, das Blei mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, letzteres in Salpetersäure gelöst und darauf elektrolytisch als Bleisuperoxyd niedergeschlagen. Bei der quecksilberhaltigen Lösung, deren Fällung bei Schwefelsäurezusatz durchgeführt wurde, entstanden Quecksilberverluste infolge der Bildung von Quecksilberamidoverbindungen. Eine sehr intersssante quantitative Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor durch Elektrolyse bat E. Müller[250]) gefunden. Dieselbe beruht auf der quantitativen Oxydation von Jod in alkalischer Lösung zu Jodat bei einer Spannung, bei welcher Brom und Chlor noch nicht oxydiert werden können. Das gebildete Jodat lässt sich durch Thiosulfat bestimmen.

F. Hanaman[251]) hat für elektroanalytiscbe Zwecke eine Apparatur angegeben, welche alle zur Messung und Regulierung der Stromgrössen notwendigen Vorrichtungen enthält.

Organische Elektrochemie.

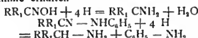
Das grösste Interesse auf diesem Gebicte beanspruchen die elektrolytischen Reduktionsprozesse, weil sie meist auch technisch wichtig und vielleicht berufen sind, eine bedeutende Rolle in der organischen Farbstoffindustrie etc. zu spielen.

Von Nitrokörpern haben K. Elbs und Th. Wohlfahrt[252]) die o- und p-Nitro-

[245]) Chem. News. 84. 312.
[246]) Zts. angew. Chem. Dez. 1901.
[247]) Ber. d. d. ehem. Ges. 35. 1871.
[248]) L'Electrochimie. VIII. 10. 202. Diese Zts. IX. 42.
[249]) Zts. f. E. VIII. 690.
[250]) Ber. d. d. chem. Ges. 35. 950.
[251]) Zts. f. E. VIII. 398.
[252]) Zts. f. E. VIII. 789.

benzolsulfonsäure in alkalischer Lösung reduziert. Die p-Sulfonsäure lieferte an einer Nickeldrahtnetzelektrode azo- und hierauf hydrazobenzoldisulfonsaures Salz, während die o-Nitrobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung einen tiefgrünen amorphen Farbstoff und nebenbei o-Amidobenzosulfonsäure sowie Benzidin-o-disulfosäure ergab. Das Ammoniaksalz der o-Nitrosulfosäure wurde in die beiden letzten Körper übergeführt. E. Klappert[253]) hat bei der Reduktion von m-Nitrophenol in alkalischer Lösung m-Azophenol, m-Aminophenol und ein rotbraunes Harz erhalten, in saurer Lösung bildete sich m-Amidophenolsulfonsäure. Die Farbenfabriken vormals F. Bayer & Cie. (D. R. P. 121 899)[254]) stellen aus Nitrokörpern Azo- und Hydrazokörper her, indem sie der Kathodenlauge alkalische Lösungen von Zink, Zinn und Bleisalzen zusetzen. Nach einem weiteren Patent (D. R. P. 121 900) können auch solche Metalle als Kathoden angewendet werden, deren Oxyde in Alkalilaugen löslich sind. Als Elektrolyte eignen sich auch solche Alkalisalze, welche Alkalihydroxyde an der Kathode liefern. Die Reduktion des Azoxybenzols nimmt W. Löb (D. R P. 122046)[255]) zur Erzielung besserer Ausbeuten von Benzidin in salzsaurer Lösung mit Zinnkathoden oder unter Zusatz von Zinnchlorür vor. Bei der Darstellung von Azoxykörpern durch Reduktion aromatischer Nitrokörper in wässrig-alkalischer Suspension kann man nach dem Verfahren der Farbwerke Höchst, vormals Meister, Lucius und Brüning, auch die Diaphragmen entbehren, wenn man eine sehr grosse Kathode anwendet (D. R. P. 127 727)[256]). Um das bei der Reduktion von Nitro- und Azokörpern verwendete Zinn aus den Lösungen der erhaltenen Amine wieder abzuscheiden, benutzen C. F. Boehringer und Sohne (D. R. P. 123 813) die Elektrolyse, wobei 18 Amp. Stromdichte pro qdm an der Kathode angewendet werden. In gleicher Weise wird Kupfer wieder gewonnen, welches auch zur Reduktion von Nitrokörpern in saurer Lösung dienen kann (D. R. P. 127815). Nach dem Verfahren von C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. 121835)[257]) werden Azokörper dadurch zu Amin reduziert, dass man sie in Salzsäure gelöst oder suspendiert mit Zinnkathoden oder bei Gegenwart von Zinnsalzen der Elektrolyse unterwirft. Den Einfluss des Kathodenmaterials bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper bespricht W. Löb[258]). Eine verdienstvolle Zusammenstellung des gesamten Thatsachenmaterials über die elektrolytische Reduktion aromatischer und fetter Nitrokörper hat Joh. Möller[259]) veröffentlicht.

Die schönen Reduktionsversuche von Carbonylverbindungen hat J. Tafel mit seinen Schülern fortgesetzt. Mit L. Reindl[260]) erhielt er aus Parabansäure Hydantoïnsäure bezw. Aethylenharnstoff, während die Dialursäure etwas Oxytrimethylenharnstoff neben grösseren Mengen Trimethylenharnstoff und Hydrouracil lieferte. Letzterer Körper entstand auch bei der Reduktion von Uramil neben amorphen Substanzen, ferner aus Alloxan. Bei der Reduktion des Strychnins erhielten J. Tafel und R. Naumann[261]) bei niedriger Temperatur Tetrahydrostrychnin, bei höherer Temperatur Strychnidin, durch Wasserabspaltung aus ersterem Körper. Das Brucin ergiebt nur Tetrahydrobrucin. In Gemeinschaft mit K. Eckstein[262]) reduzierte Tafel das Kamphersäureimid zu Kamphidon und Kamphidin, welche Reaktion der Firma C. F. Boehringer & Söhne patentiert wurde (D. R. P. 126196). Die von J. Tafel zu seinen Reduktionsversuchen verwendeten elektrolytischen Apparate und vergleichende Versuche über die Reduktionswirkung von Blei- und Quecksilberelektroden werden in einer Mitteilung von J. Tafel und K. Schmitz[263]) geschildert. J. Tafel und E. Pfeffermann[264]) haben auch Oxime und Phenylhydrazone reduziert und dabei die nach den folgenden Gleichungen entstehenden Amine erhalten



$$RR_1CNOH + 4\,H = RR_1\,CNH_2 + H_2O$$
$$RR_1CN - NHC_6H_5 + 4\,H$$
$$= RR_1CH - NH_2 + C_6H_5 - NH_2$$

Die elektrochemische Reduktion einer grösseren Anzahl von Ketonen haben K. Elbs und K. Brand[265]) durchgeführt. Sie benutzten dabei Bleikathoden und arbeiteten in alkalischer bezw. natriumacetathaltiger sowie saurer Lösung. In alkalischer Lösung lieferte Aceton eine mässige Ausbeute von Isopropylalkohol, wenig Pinakon, dazu Mesityloxyd, Phoron und andere Kondensationsprodukte; Acetophenon ergab das Pinakon und Methylphenylcarbinol; Benzophenon in

253) Zts. f. E. VIII. 791.
254) Diese Zeitschr. VIII. 210.
255) Diese Zeitschr. IX. 19.
256) Diese Zeitschr. IX. 157.
257) Diese Zeitschr. VIII, 210.

258) Zts. f. E. VIII, 778.
259) Diese Zeitschr. VIII, 239, 272. IX, 7 u. 27.
260) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3286.
261) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3291.
262) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3274.
263) Zts. f. E. VIII, 281.
264) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1510.
265) Zts. f. E. VIII, 783.

quantitativer Ausbeute Benzhydrol; Phenyl-p-tolylketen 80 — 90 % Phenyl-p-Tolylcarbinol, ebenso verhielten sich Phenyl und Xylylketon und Phenyl-α-Naphtylketon. p-Oxybenzophenon lässt sich dagegen nicht reduzieren, wohl aber sein Benzoesäureester, aus dem das entsprechende Hydrol entstand. In saurer Lösung ergab Aceton Isopropylalkohol und Pinakon; Acetophenon die gleichen Produkte wie in alkalischer Lösung; Benzophenon das Pinakon und Benzhydrol, sowie durch Abspaltung von Wasser infolge der vorhandenen Säure α- und β-Benzpinakolin; Phenyl-p-tolylketon bei höherer Temperatur fast nur das Pinakon; Phenyl-α-Naphtylketon das Phenyl-α-Naphtyl-β-Pinakolin. Die Darstellung von tetraalkylierten Diamidobenzhydrolen durch Reduktion der entsprechenden Ketone bezw. Oxydation des Methankörpers auf elektrolytischem Wege haben F. Escherich und M. Moest[266]) beschrieben.

Neuerdings wendet man sich in erhöhtem Masse den elektrolytischen Oxydationsprozessen zu, obwohl die Resultate nicht besonders günstig genannt werden können. P. Pierron[267]) hat durch elektrolytische Oxydation von o-Nitrotoluol den o-Nitrobenzylalkohol, durch Oxydation von m-Nitrotoluol dagegen m-Nitrobenzaldehyd, beide Körper aber nur in geringen Ausbeuten, erhalten. Naphtalin und α-Naphtalinsulfosäure wurde von A. Panchaud de Bottens[268]) mit Platin- und Bleianoden der Oxydation unterworfen. Aus Naphtalin erhielt er in Acetonlösung α-Naphtochinon und einen braunen harzartigen Körger, in Eisessig-Lösung entstand Phtalsäure in sehr kleinen Mengen. β-Naphtalinsulfosäure ergab kein fassbares Produkt, α-naphtalinsulfosaures Natrium dagegen Phtalsäure. Bei der elektrolytischen Oxydation der p-Toluylsäure in alkalischer Lösung haben H. Labhardt und R. Zschoche[269]) Terephtalsäure in kleinen Mengen und durch vollständige Verbrennung Kohlensäure erhalten. Durch Elektrolyse von salzsäure- bezw. bromwasserstoffsäurehaltigem Aceton erhielt A. Richard[270]) Monochlor- und Monobromaceton.

Organische Elektrolyte hat man in geringer Anzahl der Elektrolyse unterworfen. J. Walker und J. S. Lumsden[271]) haben die Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Pimelinsäure wiederholt und n-Dekandicarbonsäureester sowie n Pentencarbonsäureester erhalten. Eine neue elektrochemische Reaktion, die Bildung von Alkoholen bei der Elektrolyse von fettsauren Salzen mit Kaliumbicarbonat beschreiben H. Hofer und M. Moest[272]). Ganz besonders interessant ist, dass hierbei ein bisher unbekanntes Produkt der Elektrolyse des essigsauren Kaliums, nämlich Methylalkohol, aufgefunden wurde, der unter geeigneten Versuchsbedingungen bis zu 90 % der Theorie entsteht. Bei der Elektrolyse von kohlensaurehaltigem Wasser will J. Walther[273]) Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Fruchtzucker, Rohrzucker gewonnen haben. W. Palmaer[274]) erhält durch Elektrolyse von Tetramethylammoniumchlorid und -hydrat, welche in flüssigem Ammoniak gelöst waren, an der Kathode blaue Schlieren, welche er als Auflösung von freiem Tetramethylammonium in Ammoniak anspricht.

W. Löb[275]) hat durch elektrisch glühende Metalldrähte o-Nitrotoluoldampf, der mit Wasserdampf verdünnt war, in Anthranilsäure überführen können. Aus Benzoldampf erhielt er Diphenyl und Diphenylbenzol[276]). W. v. Bolton[277]) hat Versuche ausgeführt, um Kohlenstoff mit Chlor dadurch direkt zu vereinigen, dass er einen Lichtbogen zwischen Kohlenspitzen in einer Chloratmosphäre überspringen liess. Er erhielt dabei Hexachlorbenzol in geringen Mengen und mit einer andern Versuchsanordnung auch Perchloräthan. Ebenso gelang ihm die Darstellung eines krystallisierten Körpers mit Brom. Zu dieser Arbeit macht R. Lorenz[278]) einige historische und berichtigende Anmerkungen.

Sehr interessante Versuche über die Elektrolyse animalischer Gewebe, welche Bordier und Gilet ausgeführt haben, beschreibt Ed. Branly[279]). Nach dem Verfahren von Graf B. Schwerin werden Zuckerrüben unter Mithilfe des elektrischen Stromes extrahirt (D. R. P. 124 430)[280]).

Die Oxydation, Reduktion und Einwirkung anderer elektrolytisch abgeschiedener Körper auf organische Substanz soll nach dem Verfahren von R. Nithack (D. R. P. 123 554) in der Weise durchgeführt werden,

266) Zts. f. E. VIII, 849.
267) Bull. soc. chem. 25, 852.
268) Zts. f. E. VIII, 673.
269) Zts. f. E. VIII, 93.
270) L'Elektrochimie. 1902, I. Diese Zeitschrift IX, 12.
271) Journ. chem. soc. 79. 1197.
272) Lieb. Ann. 323, 284.
273) Chem. Ztg. 26, 763.
274) Zts. f. E. VIII, 729.
275) Zts. f. E. VIII, 775.
276) Zts. f. E. VIII, 777.
277) Zts. f. E. VIII, 165.
278) Zts. f. E. VIII, 203.
279) L'Electrochimie 1901, VI, 80. D. Zeitschr VIII, 208.
280) D. Zeitschr. IX, 45.

dass die betreffenden Körper mit Graphit zu Staben resp. Platten geformt werden, um hierauf je nach der beabsichtigten Reaktion als Anoden oder Kathoden zu dienen.

Litteratur.

Von im Jahre 1902 erschienenen Werken sind zu erwähnen: Lehrbuch der Elektrochemie, Sv. Arrhenius, deutsch von H. Euler. — Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, Dr. K. Elbs. — Die Gewinnung des Aluminiums, Ad. Minet. — Galvanoplastie et Galvanostegie, Ad. Minet. — Die industrielle Elektrolyse des Wassers etc., M. U. Schoop. — Die Fabrikation der Bleichmaterialien, V. Hölbling. — Die Cyankalium-Laugerei von Golderzen, V. Ernst. — Die Akkumulatoren, Dr. E. Sieg. — Die Elektrizität in den Gasen, Dr. J. Stark. — Wissenschaftliche Grundlagen der Elektrotechnik, G. Ferraris, deutsch von Dr. L. Finzi. — Die Elektrizität und ihre Anwendungen, Dr. L. Graetz. — The Elements of physical Chemistry, H. C. Jonas. — Geschichte der Metalle, Dr. A. Rössing. Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 2. Aufl., W. Ostwald und R. Luther. — Acht Vorträge über physikalische Chemie. J. H. van't Hoff. — Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkt der Ionentheorie, W. Böttger. Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker, Dr. A. Neuburger. — Acetylencentralen, Dr. H. Vogel. — Wegweiser für Acetylentechniker- und -Ingenieure, D. Bernat und Dr. C. Scheel. — Schaltungsbuch für Schwachstromanlagen, Max Lindner.

REFERATE.

Die Elektrochemie auf der Weltausstellung zu St.-Louis. W. E. Goldsborough. (Transact. Amer. Elektrochem. Soc., vol. II, pp. 153—156, 1902.)

Verfasser macht die Mitglieder der neu gegründeten Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft im Namen der Ausstellungskommissare darauf aufmerksam, welche vorzügliche Gelegenheit sich ihnen auf der Weltausstellung zu St.-Louis bote, der Welt ein Bild von den unzweifelhaft sehr bedeutenden Fortschritten zu geben, welche die elektrochemische Industrie in Amerika gezeitigt hat.

Die Ausstellungsbehörden wollen den Ausstellenden in weitestem Masse entgegenkommen und es ihnen ermöglichen, gewisse elektrolytische Prozesse im Kunstpalast und andere wieder im Palast für Hüttenwesen und Metallurgie vorzuführen; alles hingegen kann unterschiedslos auch in der elektrotechnischen Abteilung ausgestellt werden, von der die eine der zu bildenden fünf Gruppen der Elektrochemie geweiht sein soll.

Klasse 434 dieser Gruppe ist für primäre Batterien und Akkumulatoren bestimmt; daselbst sollen auch Prüfungen der Ausstellungsprodukte auf ihre Leistung hin angestellt werden. Auch die Fabrikation der Batterien soll vorgeführt werden.

In Klasse 435 werden elektrolytische Prozesse und Instrumente vorgeführt; Elektroplattierung, Elektrotypie und, was noch wichtiger ist, die Anwendungen der Elektrolyse auf die Reduktion von Erzen, und alles, was damit in Verbindung steht, soll dort Platz finden.

Klasse 436 soll elektrothermische Instrumente und Methoden umfassen, vor allem also ein Bild von den Leistungen des elektrischen Ofens geben, der ja in immer weiterem Umfange Verwendung findet. Die Anwendungen des elektrischen Lichtbogens sind dazu angethan, nicht nur den Fachmann, sondern ebenso auch den Laien zu fesseln.

In Klasse 437 sollen schliesslich die Anwendungen der Elektrizität auf die technische Chemie (Desinfizierung von Kloakenwasser, Herstellung von Bleichpulver, kaustischer Soda, Salpetersäure, Kaliumchlorat etc. etc.) gezeigt werden

Nicht unerwähnt moge bleiben, dass die Eisenbahnlinien während der Installationszeit bis ins Elektrizitätshaus geleitet werden und überall für Krähne u. s. w. gesorgt werden soll. Eine grössere Anzahl Firmen hat bereits ihre Mitwirkung zugesagt, sodass der Erfolg gesichert scheint. 2000 Pferdekräfte stehen den Ausstellern zur Verfügung.

Vorliegende Einladung ist von der Gesellschaft sehr sympathisch begrüsst worden.

A. G.

Eine neuartige Konzentrationszelle. H. S. Carhart. (Trans. Am. Electrochem. Soc., vol. I, pp. 105—109, 1902.)

Verfasser beschreibt eine Konzentrationszelle, bei der das Neue und Eigentümliche darin besteht, dass die Elektrode in der verdünnten Losung die positive Elektrode ist und dass der Strom durch die Zelle hindurch vom konzentrierten nach dem verdünnten Elektrolyten geht. Es handelt sich um Nickelelektroden in Lösungen eines Nickelsalzes. Bisher hat Verfasser allerdings nur das Sulfat und das Chlorid untersucht. Ausserdem ist die elektromotorische Kraft dieser Konzentrationszelle bedeutend grosser, als die als gültig ange-

nommene Nernst'sche Formel angiebt, wenn man von dem Vorzeichen absieht.

Carhart erklärt alle Konzentrationszellen vermittelst der an den Berührungsstellen verschiedener Substanzen herrschenden thermoelektromotorischen Kräfte. Er hat festgestellt, dass das thermoelektrische Vermögen eines Metalles und seiner Salzlösung wächst, wenn die Konzentration der Lösung zunimmt. Bei Nickelkonzentrationszellen ist nun die elektromotorische Kraft mindestens zehnmal so gross als bei der Zn — Zn SO_4 Konzentrationszelle und ausserdem entgegengesetzt gerichtet. Dieses Verhalten erklärt sich in ungezwungener Weise auf Grund der Auffassung solcher Zellen als Thermoelemente.

A. G.

Darstellung von Alkalilaugen und Chlor vermittelst des trockenen elektrolytischen Verfahrens. C. E. Acker. (Trans. Am. Electrochem. Soc., vol. I, pp. 165—175, 1902.)

Verfasser beschreibt einen elektrischen Ofen, der aus einem unregelmässig geformten Gusseisenkasten besteht; derselbe ist in drei Abteilungen geteilt, von denen die eine verhältnismässig gross und mit Magnesia verkleidet ist, das geschmolzene Salz enthält und also die Zersetzungskammer darstellt. Am Boden dieser Kammer ist ein flacher Bleikörper angebracht, der auch in die anderen Kammern hineinreicht und sich unaufhörlich in einer Richtung nach dem einen Ende der Zersetzungskammer bewegt, wo er durch einen kurzen Kanal hindurch in eine der kleinen Kammern geht. Von hier aus wird er in die Höhe gehoben und über eine Scheidewand hinweg in die nächste kleine Kammer befördert, von wo aus er wieder in die erste Kammer getrieben und in Kontakt mit dem Salz gebracht wird. Diese Kreisbewegung wird durch einen einem Dampfinjektor ähnlichen Apparat bewirkt. Auf diese Weise werden reiche Legierungen von Natrium und Blei dargestellt. Diese Legierungen lassen sich in wasserfreie Soda und Blei verwandeln, wenn man in die Masse der geschmolzenen Legierung Dampf injiziert.

Acker giebt ein Verfahren an, diesen Ofen in Thätigkeit zu setzen, bei dem ein sehr starker elektrischer Strom von niedriger Spannung verwandt wird und alle Schwankungen vermieden werden. Die Temperatur steigt allmählich an, das Bad erwärmt sich und wird flüssig. Dann kann der Ofen zu arbeiten anfangen: Chlor wird an den Anoden in grosser Menge freigemacht und Natrium an der Bleikathode niedergeschlagen. A. G.

Elektrolytische Auflösung löslicher Metallanoden. — Woolsey Mc A. Johnson. (Transact. Am. Elektrochem. Soc., vol. II, pp. 170 bis 174, 1902.)

Verfasser setzt eine Theorie der elektrolytischen Auflösung löslicher Anoden auseinander, die für ihn von grossem praktischem Nutzen gewesen ist und sich auf folgende bekannte Fakta gründet:

1. Jedes Metall hat eine gewisse Lösungsspannung, die abhängig ist von seiner Temperatur und physikalischen Beschaffenheit, sowie von der Natur der Lösung, in der es sich befindet.

2. Jedes Metall hat eine spezifische elektrische Leitfähigkeit.

3. Wenn ein Metall mit einem anderen legiert wird, so werden diese beiden Eigenschaften ganz erheblich modifiziert.

Da bei der Vereinigung von Metallen zu Legierungen meistens Wärme entwickelt, also die freie Energie und damit die Lösungsspannung vermindert wird, so ist die resultierende Legierung viel schwerer löslich. Dasselbe gilt auch von Karbiden, Sulfiden und Siliciumverbindungen, die sich bei weitem nicht so leicht auflösen wie das reine Metall.

Besonders wichtig ist es auch, dass Legierungen im allgemeinen eine sehr niedrige Leitfähigkeit besitzen. Wenn sich z. B. auf der Anode ein Teilchen Silberkupferlegierung bildet, so hat der Strom durch dieses Teilchen einen Nebenschluss und löst schliesslich das dahinter liegende Kupfer auf. Wenn man hingegen eine »zweimetallische« Anode benutzt, d. h. eine Kupferplatte, neben der eine Silberplatte angebracht ist, die nur den zweihundertsten Teil so gross ist, so kann man leicht sich davon überzeugen, dass das Silber bei einer viel geringeren Stromdichte in Lösung geht, als dies bei einer legierten Anode der Fall ist.

Auf diese Weise erklärt Verfasser an der Hand verschiedener Beispiele das eigentümliche elektrochemische Verhalten der an Anoden vorhandenen Verunreinigungen. Aus diesem Grunde kann man grosse Vorteile bei der Läuterung des Kupfers erzielen, wenn man die Anoden vorher geeignet behandelt, und ist es anzuempfehlen, die Anode sorgfältig metallographisch zu prüfen und die verschiedenen Legierungen und Verbindungen, die entstehen können, eingehend in Erwägung zu ziehen, um die einfachsten Verhältnisse darzustellen, die in jedem einzelnen Falle möglich sind. A. G.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Befestigungsweise für Anoden an sich drehenden Anodenwellen. — Sally Marxsohn in Gross-Gerau und Henry Welte in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 132000.

In das untere Ende der die Anodenwelle *b* umschliessenden Hülse *f* ist eine Kappe *r* eingesetzt, deren Flantsch durch den Verbindungsbolzen *p* fest gegen die Stirnfläche der Welle *b* und der Hülse *f* angepresst wird, während ihr rohrförmiger Ansatz die Welle *b* umschliesst. An das untere Ende des Bolzens *p* wird die



Fig. 9

Anode angeschraubt. Durch die Anbringung der Kappe soll das Eindringen von Elektrolytflüssigkeit zwischen Welle und Hülse verhindert werden.

Gewinnung von Zink, Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt aus schwefelhaltigen Erzen oder Hüttenprodukten. — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. No. 132205.

Man hat verschiedentlich Versuche zur direkten Verarbeitung von Blende auf Zink gemacht, und zwar durch Erhitzen derselben mit Eisen bezw. mit Eisenoxyd und Kohle, wobei als Endprodukte metallisches Zink und Schwefeleisen entstehen. Die hierzu verwendeten Apparate haben sich jedoch nicht bewährt. Es soll daher die Erhitzung im elektrischen Ofen vorgenommen werden. Bei der grossen Hitze desselben erhält man auch bei grossem Kohlenüberschuss eine leichtflüssige Schlacke, während andererseits den Zinkdämpfen von fremden Gasen nur Kohlenoxyd, zuweilen auch mehr oder weniger Schwefeldioxyd beigemengt ist. Bei Verwendung des elektrischen Ofens kann man statt Eisenoxyd auch andere oxydische Zuschläge mit dem gleichen Erfolg verwenden. Mischt man z. B. die Blende mit Kalk und Kohle, so entsteht Schwefelcalcium als flüssige Schlacke, während Zink überdestilliert. Einen ähnlichen Effekt erzielt man, wenn man andere oxydische Substanzen, wie Thonerde, Magnesia, Kieselsäure und andere Metall- oder Metalloid-Oxyde oder deren Verbindungen als Zuschläge verwendet. So eignen sich z. B. sehr gut viele natürliche Gesteine, wie Feldspat etc. Enthält die Blende viel oxydische Gangart, so ist unter Umständen gar kein weiterer Zuschlag nötig, ausser Kohle, um das Zink abzutreiben. Giebt man gleichzeitig mit der Blende oxydisches Zinkerz in den Ofen, so wird dasselbe mit reduziert.

Erhitzt man die Blende ohne Kohlenzusatz nur mit Zuschlägen der genannten Art bezw. beim Vorhandensein der geeigneten Gangart ganz für sich im elektrischen Ofen, so findet durch Einwirkung der oxydischen Substanzen eine Umwandlung in Zinkoxyd statt. Das letztere kann man dann — eventuell nach Trennung von den Schlacken — auf hüttenmännischem oder elektrochemischem Wege, nass oder trocken, zu metallischem Zink verarbeiten oder zur Herstellung beliebiger Zinkverbindungen benutzen.

In gleicher Weise wie Zinkblende kann man auch andere schwefelhaltige Erze bezw. Erzgemische und Hüttenprodukte verarbeiten, z. B. die schwefelhaltigen Verbindungen des Bleies, Kupfers, Nickels, Kobalts, Antimons u. s. w. Bei Behandlung mit oxydischen Zuschlägen und Kohle können die betreffenden Metalle entweder in flüssigem Zustande gewonnen oder als Dämpfe abgetrieben werden.

Verfahren zur Herstellung von Silberelektroden für alkalische Stromsammler. — Dr. Rudolf Gahl in Hagen i. W. — D. R. P. No. 132330.

Die Elektrode wird aus einer Mischung von geschmolzenem Chlorsilber und Chlorblei hergestellt. Sodann wird die Elektrode in Alkalilauge behufs Entfernung des Säureradikals der reduzierenden Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt und schliesslich, um das Blei zu entfernen, in neuer Lauge als Anode der Wirkung des elektrischen Stromes unterworfen.

Verfahren zur Herstellung einer die Sammlerelektrode vollständig umschliessenden Celluloidhülle. — Baron Henry Texier d'Arnoult in Paris. — D. R. P. No. 132373.

Der mit wirksamer Masse gefüllte Masseträger wird auf beiden Breitseiten mit gelochten, über die vier Rahmenseiten des Masseträgers hinwegragenden Celluloidblättern bedeckt. Sodann wird die so von den Celluloidblättern gebildete, den Masseträger umlaufende Rinne mit Celluloidpulver ausgefüllt und letzteres mit Aceton angefeuchtet, um zusammenzubacken und sich fest mit dem Rahmen des Masseträgers und den Celluloidblättern zu verbinden.

Verfahren zur Formierung positiver Planté-Polelektroden unter Anwendung verdünnter Ammoniaklösung. — Dr. Franz Peters in Westend-Berlin. — D. R. P. No. 132450.

Platten irgend welcher Bauart aus metallischem Blei werden als Anoden in ein elektrolytisches Bad gehängt, das höchstens 2 Prozent Ammoniak enthält. Als Lösungsmittel des Ammoniaks kann Wasser, Alkohol oder eine andere Flüssigkeit benutzt werden. Der Ammoniaklösung können Salzlösungen in dem Masse zugesetzt werden, dass der Salzgehalt der so erhaltenen Formierflüssigkeit niedriger ist, als die gleichzeitig darin vorhandene Ammoniakmenge.

Verfahren zur Herstellung von Schwefelkupferbarren für Thermosäulen. — Eugène Hermite und Charles Friend Cooper in Paris. — D. R. P. No. 132476.

Gegossene Stücke von Schwefelkupfer werden der Einwirkung von Schwefeldämpfen unterworfen und dann bei Luftabschluss geglüht. Dabei werden die frei werdenden Schwefeldämpfe durch daneben gestellte Bleche von Rotkupfer absorbiert.

Um das Schwefelkupfer gegen oxydierende Einflüsse widerstandsfähiger zu machen, wird demselben beim Schmelzen zweckmässig eine bestimmte Menge Schwefeleisen beigefügt.

ALLGEMEINES.

V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903 (2.—8. Juni im Reichstagsgebäude). Die Versendung von naheru 60000 Einladungen zu dem zum ersten Male auf deutschem Boden tagenden V. internationalen Kongress für angewandte Chemie ist nunmehr beendet. Diejenigen Fachgenossen und Interessenten, welchen bisher (vielleicht wegen unbekannter Adresse) keine Einladung zugegangen ist, würden gut thun, sich baldmöglichst an das Bureau des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie, Charlottenburg, Marchstr. 21, zu wenden. Da die Ausgabe von Karten für die zahlreichen Veranstaltungen der Kongressleitung nur eine beschränkte ist und es sich schon jetzt übersehen lässt, dass die Beteiligung seitens der in- und ausländischen Fachgenossen die gehegten Erwartungen übersteigen wird, so ist eine rechtzeitige Anmeldung zum Kongresse dringend zu empfehlen. Der Mitgliedsbeitrag beläuft sich auf 20 M. Die für diesen gelieferte Mitgliedskarte berechtigt zur Teilnahme an sämtlichen Sitzungen des Kongresses, zum Empfange aller Drucksachen und Berichte und zur Beteiligung an allen festlichen Veranstaltungen mit Ausnahme des Festbanketts im Zoologischen Garten, für welches seitens der beteiligten Damen und Herren 20 M. zu entrichten sind. Damenkarten für Kongressteilnehmerinnen werden zum Preise von 15 M. ausgegeben. Bei Bestellung derselben wolle man nicht vergessen, anzugeben, ob die betreffende Dame auch an dem Bankett teilzunehmen gedenkt. Den Vertretern von Fach- und Tagesblättern stehen auf Wunsch Freikarten zur Verfügung, welche zum Besuche der Hauptversammlungen und Sektionsberatungen im Reichstagsgebäude berechtigen. Gegen Angabe ihrer Adresse an das obengenannte Bureau des Kongresses erhalten alle Interessenten eine Broschüre, welche eingehende Mitteilungen über den Kongress sowie ein Anmeldeformular zur Mitgliedschaft enthält. Diejenigen Kongressmitglieder, welche an Stelle von 20 M. einen Beitrag von 100 M. und mehr zahlen, werden als »Förderer« des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie in einer besonderen Mitgliederliste namhaft gemacht.

Grossherzogliche Technische Hochschule zu Darmstadt. Verzeichnis der Vorlesungen und Uebungen über Chemie einschliesslich Elektrochemie und Pharmazie im Sommersemester 1903. Beginn des Sommersemesters am 21. April 1903. Anorganische Experimentalchemie, Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel, 6 St. — Chemisches Praktikum, derselbe in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Kolb, Prof. Dr. Heyl und Dr. Keppeler*). — Elektrochemie, Prof. Dr. Dieffenbach, 2 St. — Chemische Technologie, derselbe, 2 St. — Metallurgie, derselbe, 2 St. — Elektrochemisches Kolloquium, derselbe in Gemeinschaft mit Dr. Neumann und Dr. Wintcler, 1 St. — Chemisches Praktikum für Elektrochemiker, dieselben*). — Elektrochemisches Praktikum, dieselben*). — Chemisch-technisches Praktikum, dieselben*). — Ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie, Prof. Dr. Finger, 2 St. — Theerfarbstoffe, derselbe, 4 St. — Praktikum im Laboratorium für organische Chemie, derselbe*). — Analytische Chemie I, Prof. Dr. Kolb, 2 St. — Methoden der organischen Analyse, derselbe, 1 St. — Kolloquium über unorganische Chemie, derselbe, 1 St. — Chemisch technische Untersuchung der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände, Prof. Dr. Sonne, 1 St. — Elemente der organischen und Agrikulturchemie, Prof. Dr. Heyl, 3 St. — Pharmazeutische Chemie, derselbe, 2 St. — Ausmittelung der Gifte, derselbe, 1 St. — Untersuchen von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, Prof. Dr. Weller, 8 St. Uebungen, 1 St. Vortrag. — Hüttenmännische Probierkunst, Privatdozent Dr. Neumann, 2 St. Vortrag und Uebungen. — Elektroanalyse, derselbe, 1 St. — Theoretische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Vaubel, 2 St. — Uebungen zur theoretischen Chemie, derselbe, 3 St. — Stöchiometrische Berechnungen, derselbe, 1 St. — Chemie der Gase, Privatdozent Dr. Keppeler, 1 St. — Chemische Technologie der Gespinnstfasern, Privatdozent Dr. Schwalbe, 1 St. — Physikalische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Rudolphi, 2 St. — Physikalisch-chemisches Kolloquium, derselbe, alle 14 Tage $1\frac{1}{2}$ St. — Physikalisch-chemische Uebungen und Arbeiten, derselbe, Zeit nach Vereinbarung. — Geologie, Geh. Oberbergrat Prof. Dr. Lepsius, 2 St. — Mineralogisches und geologisches Praktikum, derselbe, 2 St. — Botanik, Prof. Dr. Schenck, 3 St. — Ausgewählte Kapitel aus der Botanik, derselbe, an geeigneten Tagen, durchschnittlich alle 14 Tage 2 St. — Botanisch-mikroskopische Uebungen, derselbe, 3 St. — Anleitung zum Untersuchen und Bestimmen offizineller Pflanzen, derselbe, 2 St. — Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiete der Botanik, derselbe, nach Verabredung. — Pharmakognosie, Obermedizinalrat Kranser, 1 St. Vortrag, 1 St. Uebung.

*) Das Laboratorium ist an allen Wochentagen (ausgenommen Samstag) vormittags 8—12 und nachmittags 2—5 Uhr geöffnet.

Eine neue Verwendung des Aluminiums. Es ist bekannt, dass Aluminium gegen Fette und Fettsäuren, selbst in der Wärme und bei Luftzutritt, sehr widerstandsfähig ist, während Gefässe aus Kupfer und Kupferlegierungen, die man fast in allen Stearinfabriken trifft, von den Fettsäuren angegriffen werden. Schon dem Auge verrät sich die leichte Angreifbarkeit des Kupfers durch grüngefärbte Abfallfette und durch Flecken von grünen Kupferverbindungen an den Gefässen. P. Pastrovich, der Direktor einer grösseren Wiener Kerzen-, Seifen- und Olen-Margarinfabrik, berichtet über seine Erfahrungen über praktische Anwendung von Aluminium statt Kupfer. Die Platten der Stearinwarenpressen sind billiger und haltbarer aus Aluminiumblech; Geräte, wie Schöpfer, Rührer u. s. w., aus Aluminium erwiesen sich weit haltbarer als solche aus Kupfer.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Vom April dieses Jahres ab wird im Verlage von Johann Ambrosius Barth in Leipzig eine **„Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie“** erscheinen, die neben der eigentlichen wissenschaftlichen Photographie alle Erscheinungen, die mit der Physik und Chemie der Strahlung zusammenhängen, ganz besonders aber die Spektroskopie, in den Bereich ihrer Betrachtung ziehen wird. Abonnementspreis für den aus 12 Heften bestehenden Band 20 Mk. Die Zeitschrift wird unter besonderer Mitwirkung von Professor H. Kayser in Bonn herausgegeben, von Dr. Englisch-Stuttgart und Dr. Schaum-Marburg.

Jahrbuch der Elektrochemie. Herausgegeben von Dr. Heinrich Danneel, Privatdozent. 8. Jahrgang, Halle a. S. 1902, Verlag von Wilhelm Knapp. Preis 24,— M.

Die Leser dieser Zeitschrift kennen unsere Ansicht über dieses verdienstvolle Werk aus den früheren Besprechungen bereits hinreichend. Es wird deshalb genügen, wenn wir auf das Erscheinen der neuen Auflage hiermit hinweisen. Die Pflicht der Gerechtigkeit zwingt uns, noch besonders zu konstatieren, dass unter der neuen Redaktion der Ton ein besserer geworden ist. Selbst die Arbeiten der Gegner der modernen Theorieen werden besprochen und vom Standpunkte dieser Theorieen aus beurteilt — was jedenfalls dem Ansehen der Referenten, sowie demjenigen des Werkes förderlicher ist, als die früher so beliebten Worte wie Leithammel, u. s. w.

Niethammer, Professor Dr. f. Elektrotechnisches Praktikum für Ingenieure und Studierende. Mit 523 Abbildungen. Stuttgart, 1902, Verlag von Ferdinand Enke. Preis 9,— M.

Der Verfasser dieses Werkes ist von der gesunden Ansicht ausgegangen, dass für den Praktiker alle Theorie von Uebel ist. Jeder Elektrochemiker, dem die Entwickelung seiner Wissenschaft am Hersen liegt, wird diesen Satz voll und ganz unterschreiben können. — Ist doch an dem Stillstand, der auf dem einst so hoffnungsfreudig begrüssten Gebiete der Elektrochemie nunmehr eingetreten ist, in erster Linie die Thätigkeit der Theoretiker schuld. Jedes einzelne Werk auf chemischem, elektrochemischem und auch elektrotechnischem Gebiete, das von praktischen Gesichtspunkten ausgeht, ist deshalb mit Freuden zu begrüssen. Das vorliegende Buch behandelt nun alle für denjenigen, der sich in die praktische Elektrotechnik einarbeiten will — und jeder Elektrochemiker muss das thun — nötigen Kenntnisse in ausführlicher und klarer Darstellung. Wir können dasselbe mit gutem Gewissen als einen brauchbaren Führer empfehlen.

Les Mois scientifique et Industriel, Paris, Rue nouvelle 8, wird im Laufe dieses Jahres vier grössere Monographien mit reichen bibliographischen Notizen veröffentlichen. Die erste dieser Monographien wird der Herstellung von Schmiedeeisen und Stahl im elektrischen Hochofen gewidmet sein. Diese Monographie wird eine grosse Zahl von Zeichnungen und Plänen sowie kritische Auslassungen von verschiedenen Persönlichkeiten enthalten. Diese Monographie erscheint bereits Ende dieses Monats. Die zweite Monographie wird sich mit der industriellen Anwendung der Kälte beschäftigen.

Hofmann, Professor Dr. Karl. Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. Leipzig, 1903, Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis 1,60 M.

Die merkwürdigen Erscheinungen der sogenannten Radioaktivität haben schon vor einigen Jahren, als Becquerel seine grundlegenden Arbeiten veröffentlichte, das Interesse der weitesten Kreise erregt, und die wissenschaftliche Erforschung derselben hat in kurzer Zeit eine grosse Anzahl neuer Thatsachen zu Tage gefördert, die uns erkennen lassen, dass wir heute am Beginn einer neuen Richtung in der Entwickelung unserer wissenschaftlichen Kenntnisse und Anschauungen stehen.

Wenn es unter diesen Umständen der Verfasser unternommen hat, durch vorliegendes Werk die Kenntnisse von den radioaktiven Stoffen und ihren Wirkungen auch in den Kreisen zu verbreiten, die diesem Gebiete bisher fern gestanden, so hat er sich damit sicherlich eine sehr verdienstvolle Aufgabe gestellt. Das Werk enthält einen vollständigen Ueberblick über unser gesamtes Wissen von den Erscheinungen der Radioaktivität und zwar in kurzer, prägnanter Darstellung. Trotz dieser Kürze wird es jedoch auch für denjenigen von Nutzen sein, der sich eingehend über das vorliegende Gebiet unterrichten will oder der es durch eigene Forschungen weiter auszubauen gedenkt. Es bietet nämlich in seinen Fussnoten eine äusserst vollkommene und sorgfältig zusammengestellte Litteraturübersicht dar, auf Grund deren sich ein intensives Eingehen auf den Stoff ohne weiteres ermöglichen lässt.

GESCHÄFTLICHES.

Die Firma C. Conradty, Nürnberg, Fabrik elektrischer und galvanischer Kohlen, hat die Fabrikbetriebe der Nürnberger Beleuchtungskohlenfabrik Julius Fuchs in Doos und Burgfarnbach mit allen Liegenschaften, Maschinen, Vorräten und Schutzmarken käuflich erworben.

Metallurgische Werke, Gesellschaft für elektrochemische, elektrotechnische und Maschinenbauindustrie m. b. H., Bingen. Gegenstand des neuen Unternehmens ist Herstellung und Vertrieb aller mit der elektrotechnischen, elektrochemischen und Maschinenbauindustrie in Verbindung stehenden Gegenstände. Das Stammkapital beträgt 100000 Mk. Geschäftsführer ist Herr Arthur Scharnke, Ingenieur. Auf das Stammkapital haben die Gesellschafter folgende, nicht in Geld zu leistende Einlagen übernommen: Bürgermeister August H. Mies von Büdesheim und Eduard Mies zu Karlsruhe 50 pCt. der Erträgnisse aus der Verwertung eines an die Elektro- und Photochemische Industrie, G. m. b. H. zu Berlin, übertragenen Verfahrens zur Herstellung einer Quecksilbersicherung; diese beiden Einlagen werden von den Gesellschaftern auf je 15000 Mk. geschätzt; Ingenieur Arthur Scharnke die Verwertung eines von ihm erfundenen, in Deutschland zum Patent angemeldeten bezw. als Gebrauchsmuster geschützten Werkzeugs zum Werte von 10000 Mk.; die Elektro- und Photochemische Industrie, G. m. b. H. zu Berlin, die Verwertung eines Verfahrens zur Herstellung metallischer Ueberzüge aus Blei und Zinn auf elektrolytischem Wege und eines Verfahrens zur Herstellung einer Quecksilbersicherung. Diese beiden Einlagen werden von den Gesellschaftern auf 20000 Mk. geschätzt.

Das Technikum Mittweida, ein unter Staatsaufsicht stehendes höheres technisches Institut zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren, Technikern und Werkmeistern, zählte im verflossenen 36. Schuljahre 3610 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik ist in den letzten Jahren erheblich erweitert und wird durch die reichhaltigen Sammlungen, Laboratorien, Werkstätten und Maschinenanlagen (Maschinenbau-Laboratorium) etc. sehr wirksam unterstützt. Das Sommersemester beginnt am 16. April, und es finden die Aufnahmen für den am 17. März beginnenden unentgeltlichen Vorunterricht von Anfang März an wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Königreich Sachsen) abgegeben. In den mit der Anstalt verbundenen, ca. 3000 qm Grundfläche umfassenden Lehr-Fabrikwerkstätten finden Volontäre zur praktischen Ausbildung Aufnahme. Das Technikum Mittweida erhielt anlässlich der Sächs.-Thür. Ausstellung zu Leipzig die höchste Auszeichnung, die Königl. Sächs. Staatsmedaille, »für hervorragende Leistungen im technischen Unterrichtswesen«.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patente.

Kl. 21 c. A. 9155. Elektrodynamisches Messgerät mit Eisen im magnetischen Felde. Akt.-Ges. Mix & Geneet, Berlin.

Kl. 12 a. D. 13 112. Apparat zur Herstellung, Anreicherung und eventuellen Reinigungen von Salzlösungen. B. Deffner, Basel.

Kl. 12 i. G. 17 086. Apparat zur Elektrolyse von Wasser. P. Garuti, Tivoli, Ital.

Kl. 12 i. T. 8134. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten perchloraten. R. Threfall, Birmingham.

Kl. 48 a. W. 19 599. Verfahren zur Verhütung des Ausblühens und Rostens von galvanisch plattierten Gegenständen. Chr. Weber, Berlin.

Erteilungen.

Kl. 40 a. 139847. Amalgamator. William Felix Bedell, Theodore F. Adams und Duncan Mc. Phail, Kaslo, Kanada; Vertr.: O. Siedentopf, Pat.-Anwalt, Berlin SW. 12.

Kl. 21 b. 139 926. Thermo-Element. Dr. G. Paul Drossbach, Freiberg i. S.

Kl. 21 f. 140 088. Verfahren zur Gewinnung eines Stoffes zur Herstellung elektrischer Glühkörper. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 40 a. 140032. Verfahren zum Kondensieren destillierbarer Metalle. John Armstrong, London; Vertr.: Henry E. Schmidt, Pat.-Anw., Berlin SW. 61.

Kl. 48 b. 139 998. Vorrichtung zur Herstellung gleichmässiger Metallüberzüge von bestimmter Dicke auf Draht. Knipping & Hohage, Altena i. W.

Kl. 12 n. 140 317. Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung. Dr. P. Ferchland, Halle a. S., Freiimfelderstr. 6.

Kl. 21 h. 140 138. Sammlerelektrode mit zickzackartig gestaltetem und mit Durchbrechungen versehenem, leitendem Masseträger. Fa. Konrad Tietse, Berlin.

Kl. 21 f. 140 323. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht; Zus. z. Pat. 133 701. Eberhard Sander, Berlin, Burgstr. 5.

Kl. 48 a. 140 174. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung dichter und glatter Metallniederschläge unter Verwendung von um eine senkrechte Achse sich drehenden Kathoden. Herbert Champion Harrison, London; Vertr.: A. Rohrbach, M. Meyer und W. Bindewald, Pat.-Anwälte, Erfurt.

Kl. 21 f. 140 364. Elektrische Lampe mit leitender Gas- oder Dampfsäule. Peter Cooper Hewitt, New-York; Vertr.: H. Neuhart, Pat.-Anw., u. F. Kollm, Berlin NW. 6.

Kl. 21 f. 140378. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leitkörper. Eberhard Sander, Berlin, Burgstr. 5.

Kl. 21 f. 140468. Verfahren zur Herstellung eines Osmiumleuchtfadens; Zus. z. Pat. 138 135. Oesterreichische Gasglühlicht- und Elektrizitätsgesellschaft, Wien; Vertr.: C. Fehlert, G. Loubier, Fr. Harmsen u. A. Büttner, Pat.-Anwälte, Berlin NW. 7.

Kl. 21 b. 140 833. Thermoelement, bei welchem die Wärme der Heizflamme von einem der thermo-elektrisch wirkenden Körper nach der Erregungsstelle hin geleitet wird.

Kl. 21 f. 140 837. Verfahren zur Gewinnung eines Stoffes zur Herstellung elektrischer Glühkörper; Zus. z. Pat. 14 088. Siemens & Halske, A.-G. Berlin.

Kl. 21 c. 140 730. Sicherungspatrone für elektrische Leitungen. Siemens & Halske Akt.-Gee. Berlin.

Kl. 21 b. 140 834. Thermoelement, bei welchem die Wärme der Heizflamme den wirksamen Körpern durch einen Wärmeüberträger zugeführt wird. Albrecht Heil, Frankfurt a. M.

Kl. 12 i. 141 187. Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride. Oesterreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

Kl. 40 a. 141 225. Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung des Bleis aus verbrauchten Sammlerbatterien durch Verschmelzen mit Kohle und Flussmitteln. E. A. Sperry, Cleveland.

Kl. 12 i. 141 372. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Chlorsauerstoffverbindungen, insbesondere von Hypochloritlösungen. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 12 i. 141 452. Verfahren zur Darstellung von Hydrosulfiten. Peter Spence & Sons Ltd. u. Dr. E. Knecht, Manchester.

Kl. 21 f. 141 353. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht; Zus. z. Pat. 137 569. E. Sander. Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 g. 191 349. In einem Isolierbecher von quadratischem Querschnitt eingebauter gewickelter Kondensator. Telephon-Apparat-Fabrik Petsch, Zwietusch & Co. vorm. Fr. Welles, Charlottenburg.

Kl. 21 b. 191 571. Akkumulatorenelement, bei dem die negative Elektrode gleichzeitig als Behälter für die positive Elektrode und den Elektrolyt dient. Wilhelm Heym, Berlin, Schiffbauerdamm 15.

Kl. 21 b. 192 011. Galvanisches Element, bestehend aus zwei Zinkplatten, einer Kupferplatte und einer Filzeinlage, welche zusammengenäht sind. H. Th. Biermanns, Wiesbaden, Karlstr. 18.

Kl. 21 h. 192 878. Apparat zum Erhitzen des Wassers mittels des elektrischen Stromes, bestehend aus übereinander gelegten, aus Porzellan oder ähnlichem Material hergestellten Steinen, welche zwecks Durchfliessens des Wassers und Einlegens elektrischer Drähte Löcher oder Röhren besitzen. Arthur Edwin Greville u. Arthur William Greville, Silverthorne; Vertr.: Paul Rückert, Pat.-Anw., Gera, Reuss.

Kl. 21 b. 193 151. Trockenbatterie mit leitendem Mantel. American Electrical Novelty & Mfg. Co. G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21 b. 193 195. Elektrische nasse Batterie, bei der die entstandenen schwerlöslichen Salze nicht an den Braunsteinbeutel gelangen und die Batterie dadurch unwirksam machen können. Janssen & Fügner, Hannover.

Kl. 21 e. 194 362. Isolierkörper zur Aufnahme elektrischer Leitungen, mit einem mit einer Legierung von Blei und Antimon überzogenen Eisenmantel. Bergmann-Elektrizitäts-Werke Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 e. 194 363. Isolierkörper zur Aufnahme elektrischer Leitungen mit einem mit einer Legierung von Blei und Zinn überzogenen Eisenmantel. Bergmann Elektrizitäts-Werke Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 h. 194 040. Trockenelement zum Selbstfüllen mit lösbarem Unterteil aus Isoliermaterial. Th. Schwarts Hamburg.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. **Heft 2.** **Mai 1903.**

ÜBER DIE NATUR DER ELEKTRONEN.

Von *Dr. Gustav Platner.*

Die Lehre von den Elektronen hat ihre Erfolge dem Umstande zu verdanken, dass sie für gewisse elektrische und optische Erscheinungen, die bisher einer Erklärung wenig zugänglich erschienen, eine Theorie, die wenigstens einigermassen der Schwierigkeiten Herr wird, aufzustellen ermöglichte. Es erhebt sich daher die Frage, ob es nicht möglich ist, diesen Vorteil zu erreichen und doch den Konflikt, in welchem sie mit den bisherigen Anschauungen steht, zu vermeiden. Das kann aber nur geschehen, wenn man in den Bahnen, welche Maxwell eingeschlagen hat, streng weitergeht.

In den Molekülen befindet sich ausser den Atomen noch der Aether. Es ist daher zu untersuchen, wie er sich zur Bewegung der Atome verhält. Die Bewegung der letzteren ist keine einfache, sondern aus schwingenden und drehenden zusammengesetzt, in komplizierten Molekülen jedenfalls eine cyklische, wie bereits an anderen Stellen (cfr. Mechanik der Atome) erwähnt. Dieselben sind adiabatisch cyklische Systeme. Durch diese Art der Bewegung entstehen notwendigerweise Wirbel im Aether, wie man sie ähnlich leicht durch Rühren mit einem festen Gegenstand, z. B. Stab, in einer beliebigen Flüssigkeit erzeugen kann. Bekanntlich soll v. Helmholtz zuerst die Wirbel in der Tasse beim Umrühren von Kaffee und Milch studiert haben.

Das Vorhandensein von Aetherwirbeln in den Molekülen kann also als sicher gelten. Diese Wirbel sind cyklische Systeme und haben die Eigenschaften solcher. Sie haben vor allem eine gewisse Selbständigkeit und können auch getrennt von den Atomen fortexistieren. Sie sind der Ortsänderung fähig, und ihre Bewegung erfolgt um ein eigenes Centrum, von welchem aus ihre Energie in den Aether sich fortpflanzt. Sie bilden also ein Kraftfeld in diesem. Sie entstehen auf Kosten der kinetischen Energie der Atome, bilden einen Teil der innern Energie der Moleküle, und ihre Energie ist wieder in kinetische Energie der Atome umwandelbar.

Diese Wirbel sind nun in ausgezeichneter Weise befähigt, die Funktionen zu erfüllen, für welche man die Elektronen erfunden hat, ohne dass es nötig wäre, das fest begründete System der mechanischen Wärmetheorie und der Maxwell'schen Theorie des Elektromagnetismus und des Lichts mit unwahrscheinlichen Hypothesen zu verquicken.

Es müsste also zunächst die materielle Natur der Elektronen aufgegeben werden. Das kann nicht schwer fallen, da ohnehin schon über ihre Masse erhebliche Bedenken bestehen. So ist nach Stark*) das Elektron

*) Stark, Johs. Die Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902.

ein räumlich abgegrenzter Teil des Aethers. Die Energie des Aethers besitzt in ihm eine gewisse Form und zwar stellt dasselbe einen Wirbel im Aether dar. Soweit würde es also den von mir aus der Elektrizitätserzeugung im galvanischen Element und aus der Maxwell'schen Theorie gezogenen Folgerungen entsprechen, dass die Elektrizität aus einzelnen Impulsen besteht und cyklischer bezw. vektorieller Natur ist.

Es sollen indessen die Elektronen unvergänglich sein. Nun hat aber v. Helmholtz gezeigt, dass sich Wirbelbewegungen nur dann unverändert erhalten, wenn in dem Medium eine jede Reibung ausgeschlossen ist. Dann sind aber auch nur die ursprünglich in Wirbelbewegung versetzten Teilchen in Bewegung und bleiben es auch beim Fortschreiten des Wirbels. Die Umgebung ist in keiner Weise an der Wirbelbewegung beteiligt, sondern in Ruhe.

Gegen diese Bedingung verstösst wieder Stark, indem er sagt: »Ist das Elektron ein Wirbel, so ist ja um seinen Körper herum der Aether ebenfalls in Bewegung und zwar in Cirkulation.« Damit ist indirekt die Reibung zugegeben und die Permanenz des Wirbels aufgegeben. Der Aether kann überhaupt nicht als völlig reibungslos gelten. Stark fährt nun fort: »Die durch diese (die Cirkulation) bestimmte Energie nimmt vom Elektron weg bis in unendliche Entfernung ab zu Null, die gesamte in dieser Weise auf das Elektron oder Ion centrierte Menge potentieller Energie besitzt einen endlichen Wert.«

Es wird also Energie von dem Elektron fortgeleitet, die an dem Orte, wo sie absorbiert wird, wieder in Erscheinung tritt. Seine Energie kann also nicht unveränderlich sein. Demnach werden dem Elektron zwei Eigenschaften zugeschrieben, die absolut unvereinbar sind. Nämlich einmal, dass seine Energie keine Einbusse erleidet, und dass es doch durch Abgabe von Energie an das Medium ein Kraftfeld um sich bildet, speziell ein solches elektrischer Spannung.

»Aus der räumlichen Variation dieser Energie ergeben sich Kräfte,« heisst es ferner, sowie: »Die auf ein Elektron oder Ion centrierte Energiemenge ist nicht eine zeitlich konstante Grösse, sondern kann vermehrt oder vermindert werden durch Energiezufuhr von aussen oder durch Energieabgabe nach aussen.« Damit kann man sich wieder völlig einverstanden erklären. Die in einem solchen Wirbel aufgespeicherte Energie hat nur dann eine Bedeutung, wenn sie sich nach aussen geltend macht, andernfalls ist es eine völlig müssige Frage, welche Form sie hat.

Gegen die Annahme, welche von Maxwell, v. Helmholtz u. a. gemacht wurde, dass die Lichtemission auf Atomschwingungen beruhe, wurde geltend gemacht, dass nach den Berechnungen die schwingende Masse nur etwa den tausendsten Teil eines Wasserstoffatoms betragen könne. Diesem Argument gegenüber möchte ich auf eine Bemerkung verweisen, die schon früher von Lodge gemacht wurde. Derselbe sagt: »Die Wellen des sichtbaren Lichts sind, falls sie durch elektrische Oscillationen in Atomen erzeugt werden, jedenfalls nicht auf einfache Oscillationen in leitenden Kugeln zurückzuführen, sondern auf ein Hin- und Herwallen der Ladung in leitenden Bahnen, ähnlich wie bei dem Stromkreis der Leidener Flasche. Wahrscheinlicher ist es aber, dass die Schwingungen, die gewöhnliches Licht erzeugen, mechanische Schwingungen der Atome sind, und dass die elektrische Störung, welche sie begleitet und auf welche unsere Netzhaut reagiert, nur eine Nebenerscheinung ist.«

Die Lichtemission braucht dementsprechend nur auf die Schwingungen der mit der Bewegung der Atome kombinierten Aetherwirbel (sog. Elektronen) zurückgeführt zu werden, damit die Schwierigkeiten ohne weiteres gehoben sind.

Auch die Röntgenstrahlen sind nach Stark auf Aetherimpulse zurückzuführen. Das ist erklärlich, denn es besteht zwischen den Kathodenstrahlen, welche die elektrische Bewegung im Aether wohl in reinster Form darstellen, und den Röntgenstrahlen kein grosser Unterschied. Beide sind nur Modifikationen einer bestimmten Bewegung, da nicht nur die Röntgenstrahlen aus Kathodenstrahlen hervorgehen, sondern auch ihrerseits wieder Kathodenstrahlen erzeugen können. Der elektrische Impuls der Kathodenstrahlen besteht in einem mit grosser Geschwindigkeit den Aether durcheilenden Wirbel.

Dass die in Leitern, z. B. Metallen fortgepflanzte elektrische Bewegung völlig gleichartig sei mit der in den Kathodenstrahlen, also nur auf wandernden Elektronen beruht, wie dies deren Theorie verlangt, dem widerspricht ausser anderem das Verhalten gegen den Magneten. Zwar vermag ein Kathodenstrahlenbündel eine kleine, sehr leicht bewegliche Magnetnadel abzulenken. Der Effekt ist aber ein wesentlich anderer, wenn eine gleichgrosse elektrische Energie einen metallischen Leiter durchsetzt, so dass

Hertz glaubte, aus diesem Umstande den Schluss ziehen zu können, dass die Kathodenstrahlen mit der Fortpflanzung der Elektrizität im Vakuum selbst nichts zu thun hätten.

Die Theorie, welche die Elektronen als unveränderliche Gebilde betrachtet, ist eben völlig ausser Stande, von den spezifischen Einflüssen, welchen sie fortwährend und überall von Seiten des Mediums, in dem sie sich befinden oder welches sie durchsetzen, unterliegen, Rechenschaft zu geben.

Sehr stark tritt ein hoher spezifischer Einfluss z. B. hervor, wenn die an sich nur geringe Leitfähigkeit der Gase durch eines der bekannten Mittel, wie Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, Kathoden-Röntgen-Bequerelstrahlen oder Erhitzen starker hervorgerufen wird (Ionisation), ebenso wie der Einfluss der Umgebung (Metalle) hierbei unverständlich bleibt. Das Auftreten dieser Leitfähigkeit ist zunächst ganz allgemein mit Energieänderungen verbunden, indem von dem Erreger (Ionisator) solche an das leitend gemachte Gas abgegeben wird, dessen Moleküle demnach eine Aenderung ihrer inneren Energie erleiden. Da sich diese Leitfähigkeit spontan wieder verliert bezw. auf ihren natürlichen geringen Wert sinkt, so ist ferner, um sie stationär zu erhalten, eine dauernde Einwirkung des Erregers notwendig.

Das Problem der Leitung in einem beliebigen Medium wird überhaupt nur durch eine solche Theorie eine befriedigende Lösung finden, welche der Wechselwirkung zwischen Atomen des Mediums und den Aetherwirbeln der elektrischen Kraft ausgiebigste Rechnung trägt, was man von der Elektronentheorie in ihrer jetzigen Form nicht behaupten kann. Sie ist zu einseitig, daher vermag sie auch die Beziehungen, welche zwischen Wärme und Elektrizität bestehen, wie Peltiereffekt und Thomsoneffekt, nicht befriedigend zu erklären noch auch die Entstehung von Wärme bezw. Elektrizität beim chemischen Prozess, z. B. im galvanischen Element.

Zum bessern Verständnis der Wechselwirkung zwischen elektrischer Kraft und den Atomen des Mediums ist zunächst die Klarstellung einiger Begriffe nötig, besonders der Absorption bezw. Dämpfung. Eine gerichtete Bewegung im Kraftfeld (Welle, Impuls, Wirbel) kann einem darin befindlichen mechanischem System (Atom, Molekül, Aetherwirbel etc.) entweder ganz oder teilweise mitgeteilt werden oder daran vorbeigehen. Jedem solchen System kommt also eine für die spezielle Energiegattung spezifische Kapazität zu, die von dem Werte 0 bis zu dem von den Umständen abhängigen Sättigungswerte varriiert.

Eine bestimmte Bewegungsform wird also dann unverändert passieren, wenn die Kapazität 0 ist oder bereits Sättigung eingetreten ist. Ist dieses nicht der Fall, so wird von dem System ein entsprechender Teil der Bewegung angenommen oder absorbiert. Hierbei sind wieder drei Fälle möglich. Erstlich: die mitgeteilte Energie wird von dem System in andere Energie umgewandelt, z. B. Licht oder Elektrizität in Wärme, das nennt man »konsumptive Dämpfung«; oder zweitens: die Energie behält ihren Charakter und wird, nachdem eine gewisse Sättigung eingetreten, weitergegeben — konservative Dämpfung, Resonation. Drittens kann die Energie teilweise in andere Form übergeführt werden, teilweise erhalten und weitergegeben werden, was die Regel sein wird. Ist die zugeführte Energie nicht gleichartig, z. B. weisses oder gemischtes Licht, so kann unter Umständen nur eine bestimmte Art absorbiert werden — selektive Absorption.

Die Stärke der Absorption, also der Abgabe der Energie im Kraftfelde, hängt aber nicht nur von der Kapazität der einzelnen Systeme ab, sondern auch von deren Dichte (Zahl in der Raumeinheit), sowie endlich von der Intensität und Extensität der mitgeteilten Energie.

Eine Zusammenfassung der bisherigen Erörterung ergiebt nun: Die Atome bringen im Aether durch ihre cyklische Bewegung Wirbel desselben hervor. Dieser Bewegung kommt als Cykel eine gewisse Selbständigkeit zu (Elektron). Die Bewegung der wirbelnden Aethermasse ist von verschiedener Intensität (Spannung). Jeder Cykel repräsentiert ein elektrisches Elementarteilchen (Elektron) oder elektrischen Impuls, wenn dieses in translatorischer Bewegung begriffen ist. Ebenso wie aus Atombewegung entstanden, kann es wieder in solche übergehen. Der Wirbel pflanzt sich im Aether mit grosser Geschwindigkeit fort und bildet ein Kraftfeld in diesem. Er repräsentiert einen Teil der inneren Energie der Moleküle. Durch ungleichmässige Verteilung der Energie im Kraftfelde entstehen Druck und Zugspannungen zwecks Ausgleich der Differenzen. Dadurch kommen Kräfte zustande, welche eine translatorische Bewegung der Wirbel bewirken und ponderomotorische Wirkungen äussern.

Bei den chemischen Prozessen, wo die

Atome eine andere Anordnung und demgemäss auch eine andere Bewegungsart erhalten, können die bestehenden Wirbel als solche nicht erhalten bleiben, sondern werden frei. Vielleicht ist auch die Umlagerung der Atome zum Teil mit Wirbelbildung im Aether verknüpft. Die freigewordenen Wirbel pflanzen sich als elektrischer Impuls im Leiter fort, für jede Valenz je einer (Faraday'sches Gesetz). Ist kein Leiter vorhanden, so gehen sie in kinetische Energie der Atome über (Verbindungswärme). Beim Durchgang durch einen Elektrolyten büssen die Elektronen einen der Zersetzungsarbeit äquivalenten Betrag ihrer Energie (Spannung) ein. Auf jede Valenz entfällt die Wirkung eines Elektrons.

Für die metallischen Leiter ergiebt sich folgendes: Die freien Metallatome sind für dauernde cyklische Bewegung elektrischer Art wenig geeignet, denn ein freier beweglicher Körper wird durch einen Bewegungsantrieb in grader Linie mit gleichbleibender Geschwindigkeit fortbewegt. Damit eine schwingende Bewegung oder Centralbewegung (Cykel) zustande kommt, muss eine elastische Kraft oder Centripetalkraft wirken, welche ihn bei der Ablenkung aus der Ruhelage wieder in diese zurücktreibt bezw. Centralbewegung bedingt. Daraus erklärt sich die Unfähigkeit der Metalle, rasche elektrische Schwingungen fortzuleiten (Impedanz). Ein stationärer Strom durchfliesst daher den ganzen Querschnitt des Leiters, während Wechselströme an der Oberfläche bleiben, um so mehr, je rascher die Zahl der Wechsel in der Zeiteinheit.

Für die Bewegungen im Kraftfeld, welche, infolge ungleichmässiger Verteilung der Energie der elektrischen Wirbel, Spannungsdifferenzen aufweisen, gelten folgende Formeln: Ist v die Geschwindigkeit eines Wirbels (Elektrons) bei Einwirkung der Krafteinheit und V seine Geschwindigkeit bei Einwirkung der Kraft F, so ist $V = v \cdot F$. Ist e die elektrische Energie eines Elektrons und N deren Zahl in der Raumeinheit, so ist die Feldstärke $I = N \cdot e$. Ist P der Wert des Potentials, an einer bestimmten Stelle bezogen auf die Einheit der im Wirbel enthaltenen elektrischen Energie, so ist $\frac{dP}{dx}$, $\frac{dP}{dy}$, $\frac{dP}{dz}$ das Potentialgefälle im Raum. Bewegt sich ein Elektron von der Energie e auf einer Strecke r und ist $\frac{dP}{dr}$ das Potentialgefälle auf dieser, so erhält es die kinetische Energie $\frac{1}{2} m \cdot v^2 = e \int_0^r \frac{dP}{dr} dr$. (Unter Masse des Elektrons ist die im Wirbel befindliche Menge des Aethers zu verstehen.)

Es kommt hierbei in Abzug ein kleiner, seinem Werte nach noch nicht bestimmter Betrag, welcher in magnetische Energie durch die Selbstinduktion (Induktanz) übergeht. Ebenso wie im Leiter muss die bewegte elektrische Energie auch hier im umgebenden Felde Magnetkraftlinien erzeugen, welche ihrerseits einen sekundären Strom induzieren. Der Koeffizient der Selbstinduktion (L) ist bestimmt durch die Stärke des ursprünglichen Stromes und die Magnetisierbarkeit des Feldes.

Die kinetische Energie, welche das Elektron auf diese Weise erlangt, ist ähnlich wie bei einem fallenden Steine etc. abhängig von der Triebkraft (Potentialgefälle) und der durchlaufenen Strecke freien Weges. Die Formeln sind den Fallgesetzen entsprechend. Diese kinetische Energie kann an die Atome bezw. Moleküle übertragen werden, wobei Wärme- bezw. Lichterscheinungen auftreten, eventuell aber auch mechanische Wirkungen, wie man sie an den Kathodenstrahlen beobachten kann. Der dunkle Raum nächst der Kathode entspricht der freien Weglänge der Aetherwirbel (negativen Elektronen), das negative Glimmlicht der ersten ausgiebigen Absorption der Wirbel von Seiten der Atome und Moleküle, die abwechselnd hellen und dunklen Schichten des positiven Lichtes der Absorption bezw. freien Bewegung der negativen Elektronen.

Die Annahme, dass die bereits erwähnte künstliche Steigerung der geringen Leitfähigkeit der Gase auf der Bildung von Elektronen beruht, lässt sich nicht beweisen. Es ist dies ein der elektrolytischen Dissoziation nachgebildeter Prozess, der, wie diese, unhaltbar ist. Die Leitfähigkeit hat, wie die Metalle zeigen, mit Elektronenbildung nichts zu thun. Diesen gegenüber zeichnen sich die Dielektrika dadurch aus, dass sie die elektrische Energie absorbieren, also festhalten unter Vermehrung ihrer inneren Energie, freilich nur unter Herstellung eines Zwangszustandes, d. h. Tendenz zur Rückkehr in den ursprünglichen Zustand. Es ist klar, dass, sobald das Maximum der Kapazität überschritten ist, es zur Entladung kommt bezw. Zerstreuung. Eine vermehrte Leitfähigkeit der Gase kann sonach eintreten bei normaler Kapazität, aber Uebersättigung oder bei Verminderung der Kapazität, meist

tritt wohl das letztere ein. Dass es sich hierbei um keine spezifisch-elektrischen Prozesse handelt, geht schon daraus hervor, dass die Hitze denselben Effekt hat wie elektrische Erreger.

Die dualistische Auffassung der Elektrizität ist aus den statischen Erscheinungen auf die Elektrolyse übertragen worden, sie findet in dieser selbst keine Stütze, wie ich früher schon gezeigt habe. Aber auch eine grosse Zahl der anderen elektrischen Vorgänge findet in der unitarischen Auffassung eine viel einfachere Erklärung. Zu den bereits erwähnten Erscheinungen im Vakuum möchte ich hier nur zwei Beispiele noch anführen.

Eine Metallplatte erhält bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte eine positive Ladung, eine negative Ladung derselben wird zerstreut. Lenard zeigte, dass eine derartig bestrahlte Platte Kathodenstrahlen aussendet. Der Prozess ist so aufzufassen, dass die Leitfähigkeit der Luft über der Platte eine Steigerung zeigt, infolgedessen wird ein Teil der normalen (negativen) Ladung zerstreut, welche als Kathodenstrahlen fortgeht. Die Platte zeigt eine verminderte Ladung, also positive Elektrizität. Da die Ladungen an der Oberfläche sitzen, so müssen die Strahlen diese selbst treffen, nicht etwa parallel vorbeistreichen, sonst ändert sich der Effekt. Weiterhin sei erwähnt die Entladung der Leydener Flasche. Diese lässt sich vergleichen mit zwei Gummiballons, welche durch eine Röhre mit Hahn verbunden sind. Das Gummi entspricht dem Dielektrikum. In den einen Ballon soll Wasser unter erhöhtem Druck hineingepumpt werden — negative Ladung. Das Gummigerät in Spannung, was der dielektrischen Verschiebung entspricht. Der andere Ballon enthalte zwar auch Wasser, doch sei so viel herausgepumpt, dass ein negativer Druck darin herrscht — positive Ladung. Wird jetzt der Hahn geöffnet, so strömt Wasser aus dem Ballon, wo Ueberdruck herrscht, in den anderen hinein. Infolge des Beharrungsvermögens der Wandung wird aber mehr Wasser überströmen als zum Druckausgleich erforderlich ist, und so wird erst nach einigem Hin- und Herwogen der Flüssigkeit das Gleichgewicht sich herstellen. In gleicher Weise zeigen die Belegungen der Flasche eine abwechselnd negative und positive Ladung in abnehmendem Grade. Die Entladung ist also eine oscillatorische. Die Kapazität (Fassungsvermögen) S der Gummiballons ist umgekehrt proportional der Elastizität oder Starrheit E; je nachgiebiger sie sind, um so mehr vermögen sie zu fassen, also $S = \frac{1}{E}$. Der andere Schwingungsfaktor nämlich, die Dichtigkeit (Beharrungsvermögen) des elastischen Mediums, entspricht der Gummimasse der Wandungen. Dieser Faktor ist bei der elektrischen Energie gegeben durch die Selbstinduktion L (Induktanz), welche von der durch die magnetische Permeabilitat M bestimmten magnetisierbaren Masse des Mediums abhängt. Die Kapazitat S ist der reziproke Wert der Elastizität, welche von der Dielektrizitätskonstanten K bestimmt wird, indem diese die Nachgiebigkeit des Mediums gegen die elektrische Verschiebung charakterisiert. Man erhält also als Schwingungsdauer $T = 2\pi \sqrt{L \cdot S}$, Fortpflanzungsgeschwindigkeit $V = c \sqrt{K \cdot M}$. Die Einfachheit der Erklärung bei der unitarischen Auffassung springt in die Augen. Dieser Entladungsprozess ist von grosser Wichtigkeit, indem er die Grundlage für die Versuche von Hertz, die elektromagnetische Lichttheorie und die Telegraphie ohne Draht, bildet. Auch bei der Lichtemission sind es ja nur die negativen Elektronen, welche schwingen.

Als Resultat der Auseinandersetzung ergiebt sich: Für die Fortpflanzung der Elektrizität, für die optischen Erscheinungen, sowie für das Faraday'sche Gesetz in der Elektrolyse bildet der Elektronenbegriff ein brauchbares Mittel, sobald man ihn in der skizzierten Weise modifiziert, also das Elektron nicht als materielles Elementarteilchen auffasst, sondern als einen Bewegungszustand im Aether (Wirbel), der um ein der Ortsänderung fähiges Centrum erfolgt, ein Kraftfeld bildet, Schwankungen seines Energiegehaltes zeigt, aus Atombewegung hervorgeht und in solche zurückverwandelt werden kann. Dafür, dass die Leitfähigkeit in Elektrolyten und Gasen auf Elektronenbildung (Ionisation) zurückzuführen ist, lässt sich nicht nur kein Beweis erbringen, sondern eine solche Annahme kann gar nicht richtig sein, u. a. schon deshalb, weil dann die spezifischen Wirkungen des Mediums sich völlig der Erklärung entziehen. Die unitarische Auffassung der Elektrizität ist einfacher und logischer als die dualistische und daher dieser vorzuziehen.

Die Entwicklung des Elektronenbegriffs nimmt, wie sich aus dem Buche von Stark ergiebt, einen Verlauf, der hoffen lässt, dass die noch bestehendeu Differenzen einen befriedigenden Ausgleich bei gutem Willen bald finden werden.

DER JUNGNER-EDISON'SCHE AKKUMULATOR.[1]

Vor kurzem brachte eine schwedische Tageszeitung, »Nya Dagligt Allahanda«, eine historische Darstellung der Streitfrage betreffs der Priorität des Jungner-Edison-schen Akkumulators, aus der hervorgeht, dass der schwedische Chemiker Dr. W. Jungner schon im Laufe der Jahre 1896—1900 verschiedene Entdeckungen und Erfindungen auf dem Gebiete der Elektrochemie gemacht hat, die allgemeine Aufmerksamkeit erweckten. Seine Absicht ging dahin, einen wirklich haltbaren und wirksamen Akkumulator zu konstruieren, der den Anforderungen der modernen Elektrotechnik entspräche.

Bekanntlich ist ja der Bleiakkumulator, die einzige im Handel bekannte Akkumulatorform, trotz der zahllosen Patente, die auf seine Verbesserung hinzielen, ein recht unvollkommener Apparat, der schon nach kurzem Gebrauch seine vielfachen Mängel zeigt. Ausserdem ist sein Wirkungsgrad hinsichtlich der Elektrizitatsmenge, die er aufspeichern kann, recht gering und er wird durch unvorsichtige Behandlung leicht verdorben. Daher ist denn auch die Anwendung des Bleiakkumulators im Automobil-, Telephon-, Telegraphen- und Beleuchtungswesen ein recht missliches Ding.

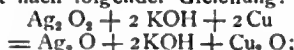
Jungner erkannte, dass alle diese Uebelstände daher rühren, dass die chemische Zusammensetzung sowohl der Bleiplatten als des Elektrolyten bei der Ladung und Entladung Veränderungen erleiden, und dass gleichzeitig ihr Volumen modifiziert wird. Aus diesem Grunde hob er schon im Jahre 1896 hervor, dass das ganze System aufzugeben sei, und dass die Lösung der Frage darauf beruhe, ob man Platten und Elektrolyten finden könne, die derart beschaffen wären, dass die Platten zwar aktiv als Stromerzeuger wirken, jedoch in der Flüssigkeit unlöslich sind; die Flussigkeit darf keinerlei Veränderung erfahren.

Schliesslich fand er in den Jahren 1897 und 1898, was er suchte, und liess im Jahre 1899 seine Erfindung in Schweden und anderen Ländern patentieren. Jungner definierte seinen Patentanspruch in aller Kürze folgendermassen: »Ein Akkumulatorensystem, bei dem der Elektrolyt aus Kaliumhydrat in wässriger Lösung besteht; die Platten bestehen aus pulverisierten Metallen oder Metalloxyden, die in der Lösung unlöslich sind und eine hinreichende elektrische Spannung liefern.«

[1]) Nach »Elektroteknisk Tidsskrift«, Kopenhagen.

Bei der einen Form, die Jungner seinen Akkumulatoren giebt, wird in einem viereckigen Nickelrahmen Silbersuperoxyd (Ag_2O_2) in Verbindung mit einer klebrigen Masse angebracht, die imstande ist, die Porosität zu erhöhen; diese Elektrode bildet den positiven Pol. Die Kathode besteht aus einem Kupfergitter, in dem metallisches Kupfer nach besonderem Verfahren zusammengepresst wird, entweder auf elektrolytischem Wege oder mit mechanischen Mitteln. Die Platten von verschiedener Polarität werden mit Hilfe von Asbestpapier von einander getrennt; dasselbe wird mit einer Lösung von Kalilauge befeuchtet. Das Ganze ist in einem Ebonitkasten angebracht.

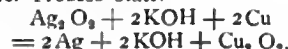
Gas wird nur dann entwickelt, wenn das Element überladen wird. Die Entladung verläuft nach folgender Gleichung:



$$Ag_2O_2 + 2\,KOH + 2\,Cu = Ag_2O + 2\,KOH + Cu_2O;$$

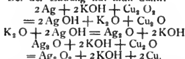
man findet also auf der rechten Seite der Gleichung dieselbe Menge Kalilauge wieder.

Bei weitergehender Entladung findet folgender Prozess statt:



$$Ag_2O_2 + 2\,KOH + 2\,Cu = 2\,Ag + 2\,KOH + Cu_2O_2.$$

Bei der Ladung hat man dann:



$$2\,Ag + 2\,KOH + Cu_2O_2 = 2\,AgOH + K_2O + Cu_2O$$
$$K_2O + 2\,AgOH = Ag_2O + 2\,KOH$$
$$Ag_2O + 2\,KOH + Cu_2O = Ag_2O_2 + 2\,KOH + 2\,Cu.$$

Mit dieser Zusammensetzung soll Jungner eine Kapazität von 40—50 Wattstunden pr. kg erzielt haben.

Wie die Erfahrung seitdem gezeigt hat, war Jungner's Annahme richtig. Sein letztes Patent (und später das Edison'sche) bezieht sich denn auch nur auf einige Einzelheiten seiner ersten Erfindung. Hauptsächlich hat Jungner für seine Akkumulatoren Kadmium, Kupfer, Eisen, Mangan, sowie Silber- und Nickeloxyd verwandt. Nachdem der Erfinder mehreremals Gelegenheit gehabt hatte, die praktische Anwendbarkeit seiner Erfindung darzuthun, wurden seine Patente (im Mai 1900) an eine grosse skandinavische Gesellschaft verkauft, in der verschiedene Grosskapitalisten vertreten waren. Einige Monate spater wurde ein amerikanisches Automobil mit der Jungner'schen Batterie versehen und unter behördlicher Kontrolle geprüft.

Dies Automobil wog exklusive Batterie und Passagieren 528 kg; die Batterie wog im ganzen nur 290 kg. Das Resultat war

ganz überraschend. Die Batterie war imstande, nasse und schmutzige Wege mit einer Leistung von mindestens 140 km pro Ladung zu durchfahren. Hiermit wurde ein Weltrekord mehr als doppelt geschlagen.

Bei dieser Batterie verwandte Jungner eine unlösliche positive Elektrode aus pulverförmigem Nickel- und Silbersuperoxyd. Da diese Batterie aber kostspielig ist, und da das die Platten trennende Asbestpapier nach 120 Entladungen gewechselt werden muss, so benutzte Jungner bereits im selben Frühjahr als positives Metall ausschliesslich Nickelsuperoxyd und pulverisiertes Eisen als negatives Metall. Diese Zusammensetzung wird von Jungner in seinem schwedischen Patent vom 21. Januar 1901 besprochen. Gemäss den internationalen Patentgesetzen brauchte Jungner hierauf erst sechs Monate nach obigem Datum im Ausland ein Patent zu nehmen.

Aus diesem Grunde kam denn auch Edison »post festum«, als er am 5. Februar desselben Jahres sein Patent anmeldete, und zwar sowohl was das System als was die meisten Einzelheiten angeht. Die Jungner-Gesellschaft hat Einspruch dagegen erhoben, dass Edison in England ein Patent hierauf erhielt, und das englische Patentamt hat denn auch Edison's Patentansprüche ganz bedeutend verkürzen müssen. Der Edison-Akkumulator wird daher nur gegen Lizenz von Seiten besagter Gesellschaft fabriziert werden können. Auch das deutsche Patentamt hat allem Anschein nach die Hauptpatentansprüche Edison's gestrichen.

In den Vereinigten Staaten haben die Patentämter Edison das gewünschte Patent nicht zugestanden, sondern ihm verschiedene unangenehme Fragen gestellt. Ein Schiedsgericht wird vorerst einige Streitpunkte zwischen Edison und Jungner zu entscheiden haben.

Nur in den Ländern, wo Patente »ohne Garantie des Staates« erteilt werden, hat Edison mit seinem Gesuch Erfolg gehabt. So ernstlich wie die europäische und amerikanische Fachpresse gegen Edison's Priorität protestiert hat, ebenso willig hat sich die Tagespresse gezeigt, Edison anlässlich dieser Erfindung in den Himmel zu heben.

Edison's Versuche, an der Stellung der Jungner-Gesellschaft zu rütteln, haben ihm nur selbst geschadet. Weit entfernt, gegen die Huldigungen, welche die Presse Edison dargebracht hat, Einspruch zu erheben, hat die Gesellschaft eine freundschaftliche Annäherung an ihn erreichen wollen.

Edison soll geäussert haben, dass er mit diesem Akkumulator sich einen Denkstein auf sein Grab gesetzt hätte. Wenn dem so wäre, so dürfte ein Wort, das am 6. April 1901 in der »Electrical World«, New-York, gestanden hat, vielleicht eine geeignete Inschrift abgeben: »Der Edison'sche Akkumulator scheint einem Akkumulator, der in einem schwedischen, Schmidt-Jungner erteilten, Patent beschrieben ist, ausserordentlich ähnlich zu sehen.«

Wenn nun dieser allem Anscheine nach von der Jungner-Gesellschaft inspirierte Artikel, dem wir obige Ausführungen entnommen haben, auch insofern Interesse verdient, als er die Erklärung abgiebt, warum Edison seine Erfindung fortwährend mit solcher Mystik umgeben hat, so darf man jedoch die Möglichkeit nicht ohne weiteres von der Hand weisen, dass beide Erfinder unabhängig von einander die Frage gelöst haben.

Dr. Jungner hat nun ganz kürzlich ein Patent auf das Herstellungsverfahren seiner Platten genommen, das im Zusammenhang mit obigem Interesse haben dürfte.

Nach der dänischen Patentschrift handelt es sich um ein Verfahren, auf elektrolytischem Wege die Oberfläche von Metallen zu vergrössern, deren Sauerstoffverbindungen in alkalischen Lösungen unlöslich sind. Das Eigentümliche des Verfahrens besteht darin, dass zu der alkalischen Lösung, in die das zu behandelnde Metall als Anode eingesetzt wird, ein Salz zugefügt wird, dessen Säureradikal mit dem betreffenden Metall ein unlösliches Salz bildet.

Hierdurch wird die Oberfläche des Metallkörpers vergrössert, so dass das Metall sich mit dem grössten Vorteil als Träger einer aktiven Masse verwenden lässt, selbst wenn diese nicht oder nur schlecht leitend ist, wobei diese Masse in sehr enge molekulare Berührung mit dem Leiter kommt und wodurch die so hergestellte Elektrode einen ganz bedeutenden Wirkungsgrad hinsichtlich des Aufspeicherns und Abgebens von elektrischer Energie erhält.

Um eine möglichst gleichmässige Vergrösserung der Oberfläche zu erzielen, werden bei vorliegender Erfindung besondere mechanische Anordnungen im elektrolytischen Apparat angewandt. Auf der Zeichnung sind in Fig. 10 und 11 zwei verschiedene Ausführungsformen eines mit den fraglichen Anordnungen versehenen Apparates dargestellt.

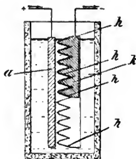


Fig. 10.

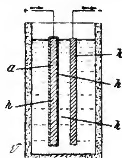


Fig. 11.

Der Jungner'sche Akkumulator.

a, in Fig. 10, ist die Metallplatte, die Anode, die auf elektrolytischem Wege ausgehöhlt werden und eine grössere Oberfläche erhalten soll. *k* ist die Kathode; dieselbe ist mit Spitzen versehen, deren äusserste Enden sich in derselben Entfernung von einander und von der Oberfläche der Anode befinden. Der ganze Kathodenleiter ist mit Ausnahme der äussersten Enden der Spitzen mit einem indifferenten und nicht leitenden Stoff *h* überzogen. Die Angriffspunkte an der Oberfläche der Anode liegen daher direkt an den Spitzen. Fig. 11 zeigt eine andere Anordnung zur Erzielung desselben Resultates. Die Anode *a* ist hier an ihrer Oberflache mit einem Ueberzug aus nichtleitendem Stoff versehen, und in diesem sind in gleicher Entfernung von einander kleine kreisförmige Vertiefungen angebracht, so dass die metallische Oberfläche hierdurch blossgelegt wird. Wenn die Oberflächen der Elektroden parallel sind, so werden die Angriffspunkte ausschliesslich auf diese blossgelegten Stellen konzentriert, und wenn die Aushöhlung oder Vertiefung bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist, kann man den Ueberzug leicht entfernen. Die Angriffspunkte können so nahe an einander angebracht werden, dass sie sozusagen Angriffslinien bilden. In Fig. 10 können daher die Spitzen durch scharf zugeschliffene Vorsprünge von geradliniger oder gewölbter Form ersetzt werden, die bis zur Kante isoliert sind. In Fig. 11 andererseits können die von einander getrennten Vertiefungen durch gerad- und krummlinige Furchen ersetzt werden.

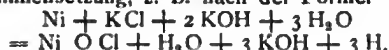
In vielen Fällen sind diese Anordnungen unnötig, da eine genügend gleichmässige Vertiefung durch blosse Bearbeitung der Metallplatte mit Schmirgelleinwand erzielt werden kann, wobei die Angriffspunkte gegenüber den spitzesten oder höchsten Stellen zu liegen kommen.

Die in den Vertiefungen der Metallplatte zurückbleibende, unaufgelöste Metallverbindung lässt sich in vielen Fällen als wirksame Substanz in einem geeigneten Elektrolyten zur Aufsammlung oder Abgabe von elektrischer Energie direkt anwenden.

Wenn hingegen die Metallverbindung nicht als aktive Substanz in einem elektrischen Akkumulator funktionieren soll, kann dieselbe von der Platte entfernt werden, indem diese in eine Lösung gesetzt wird, die zwar die Metallverbindung, aber nicht das Metall selbst, auflöst. In die Vertiefungen der Metallplatte können hierauf geeignete Stoffe eingekittet oder eingeschmolzen werden. Platten von so gut wie allen Metallen können auf die eben beschriebene Weise eine Vergrösserung der Oberfläche erfahren. Die vielen einwirkenden Umstände bewirken jedoch, dass man in jedem einzelnen Falle experimentell das Verfahren ausfindig machen muss, das die gleichmässigste Vertiefung und geeignete Grösse und Dichte der Löcher im Verhältnis zur Dichte der Platten u. s. w. liefert. Als Grenze in dieser Hinsicht dürfte man anführen, dass, wenn die Vertiefungen so klein und so dicht neben einander angebracht sind, dass dieselben auch mit der stärksten Vergrösserung nicht wahrgenommen werden konnen, der Metallträger hinsichtlich der Aushöhlung keinen Vorteil in elektrolytischer Beziehung bieten wird. In der Regel sollen in jedem Falle die grössten Vertiefungen und die Unebenheit überhaupt mit blossem Auge unterschieden werden können. Wenigstens ist eine auf die beschriebene Weise präparierte Metallplatte für das unbewaffnete Auge zur praktischen Anwendung leicht zu erkennen.

Als praktische Anwendungen des oben Angeführten können folgende Beispiele erwähnt werden.

Wenn eine reine Nickelplatte als Anode in eine Lösung von Chlornatrium gesenkt wird, so wird losliches Nickelchlorid gebildet und die Plattenoberfläche gleichmässig in allen Punkten geätzt, so dass keine nennenswerte Vergrösserung derselben stattfindet. Senkt man dieselbe Platte gleichfalls als Anode in eine konzentrierte Lösung eines Alkalihydrats, so bildet sich auf der Oberfläche der Platte eine dünne Schicht eines Nickeloxydes, das in Alkali unlöslich ist und deswegen die Platte gegen weitere Einwirkungen schützt. Wenn man hingegen die Lösungen von Chlornatrium und Alkali in gewissen nach Stromdichte, Temperatur u. s. w. abgepassten Konzentrationen und Verhältnissen mischt, so bilden sich auf der Oberfläche des Nickelblechs, namentlich, wenn dieselbe vorher mit Feile, Schmirgel oder dergleichen behandelt wird, Oxychloride von Nickel von verschiedener Zusammensetzung, z. B. nach der Formel

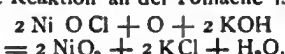


$$Ni + KCl + 2\,KOH + 3\,H_2O = Ni\,O\,Cl + H_2O + 3\,KOH + 3\,H.$$

Die Nickeloxychloride sind im Elektrolyten schwer löslieh und bilden auf der Oberflache der Elektrode einen grünen oder grünschwarzen Ueberzug, der bei geeigneter Behandlung ganz hart und kompakt gemacht werden kann und stark an Metallen anklebt.

Wenn man nunmehr diese Elektrode als Anode in eine 20—30prozentige Alkalilösung 6—8 Stunden lang bei einer Stromdichte von ca. 1 Amp. pro cm^2 einsetzt, so gehen allmählich unter Gasentwickelung die den Metallen zunachst liegenden Teile der Nickeloxychloridschicht in eine hohe Sauerstoffverbindung des Nickels über, deren atomische Zusammensetzung der Formel NiO_2 entsprechen dürfte.

Die Reaktion an der Polfläche ist dann:



$$2\,Ni\,O\,Cl + O + 2\,KOH = 2\,NiO_2 + 2\,KCl + H_2O.$$

Wenn man den Ueberzug von einer auf beschriebene Weise hergestellten Nickelfläche entfernt, was z. B. derart geschehen kann, dass man die Platte in Salzsäure eintaucht ($Ni\,O_2 + 4\,H\,Cl = Ni\,Cl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$), so dass die Oberfläche metallisch rein wird, so kann man deutlich ihre grosse Porösitat erkennen.

Aehnlich, wie dies eben für Nickel angegeben worden ist, kann man auch Platten von anderen Metallen präparieren, so dass dieselben durch Vergrösserung ihrer Oberfläche zu Trägern von aktiv wirkenden Stoffen in elektrischen Akkumulatoren geeignet werden. So ist es vor allem der Fall mit den Metallen Blei, Kupfer, Cadmium und Eisen, freilich nur bei geeigneter Behandlung und Veränderung hinsichtlich der Art, Konzentration, Temperatur, Stromdichte u. s. w. der Elektrolyte.

Eisen und Stahl wird am besten in einer sehr verdünnten Alkalilösung (2 bis 5 gr pro Liter Wasser) ausgehöhlt; die gebildeten Eisenhydrate sind in dieser Lösung schwer löslich.

Die Eisenhydratschicht auf der Eisenplatte lässt sich hier, ähnlich wie bei Nickel, durch schnelles Auflösen in Salzsäure entfernen.

Die Poren in der auf diese Weise blossgelegten Metallfläche können hierauf mit Stoffen gefüllt werden, die direkt oder nach geeigneter Behandlung als aktive Substanz auf dem Eisenskelett in alkalischen Elektrolyten dienen können. A. G.

DIE DARSTELLUNG DES OZONS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. O. Kausch.* (Fortsetzung.)

Nach dieser uns bereits in die neueste Zeit führenden Abschweifung von der historischen Entwickelung der Ozonerzeugung — damit ist jedoch das Kapitel der Siemensröhren nunmehr erledigt — kehren wir wieder zu den Anfängen der Ozonerzeugung auf elektrischem Wege zurück. Es sei an dieser Stelle noch auf verschiedene Apparate hingewiesen, die schon vom historischen Standpunkte aus unser Interesse erwecken. So konstruierte Babo (1863) einen Ozonerzeuger (Fig. 12)[3], welcher in einem ungefähr 1 Meter langen Glasrohr (6—10 mm Durchmesser) besteht, in welchem ein Bündel von 12 sehr schmalen dünnen Glasröhrchen (3 mm Durchmesser) angeordnet ist. Jedes

[3]) Vergl. Andreoli, Ozone. S. 6.



Fig. 12.

dieser Rohrchen enthält einen Kupferdraht; sechs dieser Röhrchen stehen mit dem einen, die anderen sechs mit dem anderen Ende einer Induktionsspule in Verbindung. Die dem Rohre zugeführte Luft umströmt die Glasröhrchen und entweicht ozonisiert am anderen Ende des Rohres. Die metallischen Leiter in diesem Apparat sind von Glas und einer Schicht Luft umgeben, welche mit entgegengesetzter Elektrizität beladen wird, sobald die Entladung vor sich geht.

Sodann sei der Apparat erwähnt, den Houzeau, ein hervorragender Forscher auf dem Gebiete des Ozons und seiner Darstellung, (1872) erfand[4]). Dieser besteht aus einem eigenartig gestalteten langen Glasrohr (vergl. Fig. 13), in dessen Innern sich ein 60—80 cm langer Kupfer-, Blei- oder Platindraht befindet. Ein ähnlicher Draht von gleicher Länge ist rund um das Glasrohr herumgewickelt und sein sowie das Ende des inneren Drahtes mit einem Ende einer Induktionsspule verbunden. Ein Jahr später entdeckte Boillot, dass sich die Kohle gleichfalls als Elektrodenmaterial zur Hervorbringung dunkler Entladungen verwenden lasst und baute nun unter Verwendung dieser Substanz einen Ozonisierungsapparat. Zuerst bedeckte er zwei konzentrische Glasrohre mit pulverisiertem Koks oder Kohle, später führte er in das innere Rohr einen Kohleblock ein. Das äussere Rohr war dagegen mit Kohlepulver bedeckt.

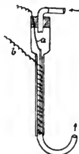


Fig. 13.

Einen anscheinend anderen Ozonapparat konstruierte (1875) ferner der bekannte Chemiker Berthelot[5]). Dieser besteht aus einem Glascylinder, der mit angesäuertem Wasser angefullt ist (vergl. Fig. 14). In dieser Flüssigkeit hängen eine Platinelektrode und ein weiteres Glasrohr, welches mit Zu- und Ableitungsrohren für das zu ozonisierende Gas versehen ist. In diesem Glasrohr wird ein zweites, aber schmäleres Glasrohr luftdicht eingesetzt, welches ebenfalls angesäuertes Wasser enthält. Diesem Wasser wird der elektrische Strom gleichfalls mit Hülfe einer Platinelektrode zugeführt. Das zu ozonisierende Gas (die Luft) strömt nun in den zwischen dem schmalen und dem weiten

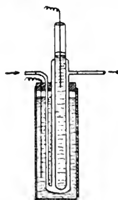


Fig. 14.

[4]) Andreoli, Ozone. S. 11.
[5]) Andreoli, Ozone. S. 15.

Glasrohr befindlichen Raum und wird unter der Einwirkung der beiden elektrisierten Flüssigkeiten ozonisiert.

Die letztgenannten Apparate (Babo, Houzeau, Boillot und Berthelot) unterscheiden sich also im wesentlichen nur durch die verschiedenen Materialien, aus denen ihre Elektroden hergestellt sind (Metall, Kohle, Flüssigkeit).

Die nun folgenden Jahre brachten noch verschiedene Konstruktionen von Ozonapparaten, die sich aber alle mehr oder weniger an die genannten und erläuterten Typen anlehnten.

So wurde Hagen im Jahre 1882 ein Apparat in Deutschland patentiert (D. R. Pat. No. 18723), welcher demjenigen Berthelots ähnlich ist, aber eine bestimmte Verdünnung des zu ozonisierenden Sauerstoffes und zwar bis zu einem Druck, welcher einer Quecksilbersäule von etwa 10 cm oder etwas weniger entspricht, gestattet. Auf den so vorbereiteten Sauerstoff lässt man einen kontinuierlichen elektrischen Strom in Form von Funken oder dergl. einwirken. Auf diesem Wege sollte ein 5—10 mal vollkommener ozonisierter Sauerstoff, als dies bis dahin möglich war, erzeugt werden können.

Im Gegensatz zu diesem Verfahren verwendete Behr Druck zur Durchführung der Ozonisierung von Luft (D. R. Pat. No. 39377). Mit Hülfe einer Dynamomaschine wird ein elektrischer Strom erzeugt, der in einem Induktionsapparate stark gespannte sekundäre Ströme hervorruft, die nach dem Ozonapparat geleitet werden. Dieser besteht aus einem aus Metall gefertigten, innen sorgfältig mit Isolierschichten (Ebonit, Glas) ausgekleideten Kasten, in dem eine grössere oder kleinere Anzahl Nadelapparate aufgestellt sind. Jeder dieser Nadelapparate besteht aus zwei Blechplatten, von denen die eine fest mit einer isolierenden Gummiplatte verbunden ist, während die andere durch eine Reguliervorrichtung in beliebigem Abstand von der ersten eingestellt werden kann. Die beiden einander zugekehrten Seiten der Bleche tragen metallene Nadeln, welche gutleitende Spitzen aus Platin haben. Die Nadeln selbst und die Blechplatten haben dagegen einen isolierenden Anstrich erhalten, damit keine Elektrizität ausströmen und eine Oxydierung der Metalle nicht eintreten kann. Von den Klemmenschrauben des oben genannten Induktionsapparates aus wird der einen der Blechplatten positive, der anderen negative Elektrizität zugeführt, die beide aus den Spitzen der einzelnen Nadelapparate ausströmen und dabei das den Apparat durchströmende Gas (die Luft) in Ozon überführen. Die frische zu ozonisierende Luft wird durch eine Kompressionsanlage auf einen bestimmten Druck gebracht und hierauf in den Ozonapparat eingeführt.

Fast gleichzeitig mit der Verbesserung der Siemensröhren gelangten zwei Erfindungen Fahrigs zur Kenntnis der Oeffentlichkeit, welche die Darstellung des Ozons im Grossen betrafen (1891/1892). Die erste bestand in einem Ozonisierungsapparat, welcher dem durchstreichenden Gase oder Gasgemische eine sehr grosse Oberfläche bot und die Entladung in überaus gleichmässiger Weise regelte. Dieser Apparat (D. R. Pat. No. 56727, englisches Patent No. 16139 v. J. 1888) setzt sich, wie aus untenstehender Abbildung ersichtlich (Fig. 15), aus einer grossen Anzahl von Platten a zusammen, die zum Teil an der einen Zuleitung parallel geschaltet sind und in deren Zwischenräumen eine entsprechende Anzahl gleicher, ebenfalls parallel geschalteter Platten angeordnet ist. Je zwei

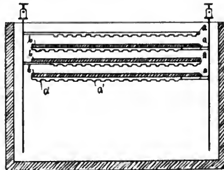


Fig. 15.

der auf einander folgenden Platten sind durch einen Luftraum und eine Schicht b eines sehr guten Isoliermaterials getrennt. Die Entladung findet somit durch die Luftschicht und die Isolierschicht hindurch von einer Platte zur anderen statt. Die zwischen den Platten hindurchströmende Luft berührt demnach einerseits eine Metallplatte, andererseits die Isolierschicht.

Die Anordnung der Platten ist derart, dass der zu ozonisierende Gasstrom die zwischen den einzelnen Platten liegenden Zwischenräume zu gleicher Zeit oder hintereinander durchströmt. Die Metallplatten sind aus schwer oxydierbaren Metallblechen (Zinn, Platin, Aluminium), die auf einer Seite eigentümlich durchlocht sind, hergestellt, sodass

sie eine grosse Anzahl von in regelmässigen Abständen stehenden zylindrischen oder abgestumpft kegelförmigen Erhöhungen (a') aufweisen. Dadurch wird einerseits die Regelmässigkeit der elektrischen Entladungen gewährleistet, andererseits die Dauerhaftigkeit der Platten erhöht, und endlich werden bei den Entladungen dünne zylindrische Lichthüllen gebildet, die eine grosse Oberfläche auf die Gase zur Einwirkung bringen und hierdurch die Wirkung des Stromes schnell und durchgreifend gestalten. Hinzu kommt noch, dass durch diese Anordnung die Herstellung eines gleichmässigen Abstandes zwischen den entgegengesetzten Belegungen erreicht ist, wodurch die Haltbarkeit des gesamten Apparates wesentlich günstig beeinflusst wird. Ein dem beschriebenen sehr ähnlicher Ozonisator ist aus der englischen Patentschrift No. 2488 v. J. 1894 (Yarnold) bekannt geworden.

Die andere Erfindung Fahrigs, welche ein Verfahren und einen Apparat zur Erzeugung ozonhaltiger Luft im Grossen mittels Elektrizität betraf, gründete sich auf die Beobachtung, dass zur Darstellung stark ozonhaltiger Luft nur solche Luft verwendbar ist, welche vollkommen rein, sehr sauerstoffhaltig, absolut trocken und stark abgekühlt ist. D. R. Pat. No. 61513, amerikan. Pat. No. 511330). Ausserdem muss eine derartige Luft behufs möglichst vollkommener Ozonisierung stillen Entladungen ausgesetzt werden, die in höchst gleichmässiger Weise vor sich gehen. Fahrig erreichte dies dadurch, dass er gewöhnliche Luft gründlich durcharbeitete, komprimierte und filtrierte, wodurch sie sauerstoffreicher werden sollte. Ferner erwärmte und trocknete er die Luft und kühlte sie wieder stark ab, worauf sie unter gleichmässiger Einwirkung der (sogenannten) stillen elektrischen Entladung in

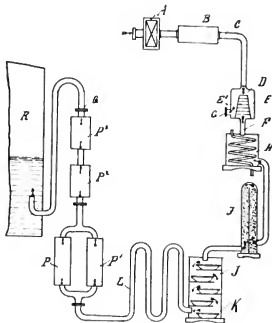


Fig. 16.

ein hochprozentiges Ozongasgemisch übergeführt wurde. Die zur Durchfuhrung dieses Verfahrens erforderliche Apparatur besteht (vergl. Fig. 16) aus einem Apparat A, in dem die Luft mittels Schaufeln u. dergl. gereinigt wird, und einem Kompressor B oder dergl., welcher die Luft ansaugt und sie unter Druck in die Rohrleitung C presst, von wo sie zu dem Filter D gelangt. Aus diesem Filter strömt die reine, immer noch unter einem hinreichenden Druck stehende Luft durch Rohr F nach dem Erhitzer H,

den Trockenapparaten I, J, welch letzterer Schalen mit konzentrierter Schwefelsäure enthält, und durch die lange Rohrleitung L, in der sie auf etwa 4° C. abgekühlt wird, nach den Ozonisierapparaten $P\ P_1\ P_2\ P_3$. Letztere sind so mit einander verbunden, dass die Luft zu gleicher Zeit durch zwei oder mehrere geführt wird und hierauf die beiden letzten nach einander passiert.

Die zur Ozonisierung erforderlichen hochgespannten Induktionsströme erzeugte Fahrig in der Weise, dass er eine Wechselstrommaschine, welche von einer Gleichstrommaschine erregt wird, einen konstanten Strom in einen Transformator senden lasst, welcher durch seine eigentümliche Konstruktion, namentlich hinsichtlich der dabei verwendeten Eisenmassen, weder eine Erwarmung erfahren kann, noch auch eine stärkere Erregung zulasst, als sie zur Erzeugung der Induktionsströme erforderlich sind.

Die Ozonisierungsapparate, in denen der so hergestellte Strom zur Wirkung gelangt, sind nun so konstruiert, dass die stille Entladung auf einer möglichst grossen Oberfläche und äusserst gleichmässig erfolgt, d. h. sie sind in der aus der Patentschrift No. 56727 (oben erlautert) bekannten Weise eingerichtet.

Aus den Ozonisierapparaten strömt die Luft endlich durch Rohr Q in den Gasbehälter R ein, in dem sie über eine Oelschicht tragendem Wasser aufgefangen wird.

Gleichfalls mit Anwendung von Wechselstromen arbeitet Korda (D. R. Pat. No. 72050), dessen Verfahren darin besteht, mittels mehrphasiger Wechselstrome ein elektrisches Drehfeld herzustellen, welches zwischen den wirkenden Elektroden Entladungen wechselnder Polarität erzeugte, durch welche der zu ozonisierende Sauerstoff möglichst ausgiebig bearbeitet wurde. Die für die Entladungsstrahlen erforderliche Spannungserhöhung des mit geringer Spannung eingeführten Wechselstromes konnte hierbei unter Benutzung der Kapazität des Ozonisierungsapparates durch Einschaltung von Selbstinduktionsspulen erzielt werden. Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Ozonisierungsapparat, in dem zur Konzentrierung der Entladungsstrahlen Körper von hoher Dielektrizitätskonstante (z. B. Glasstabe, mit Alkohol oder Wasser gefullte Glasrohre oder dergl.) zwischen den metallischen Elektroden angeordnet sind. Die hierbei verwendeten rohrenförmigen Elektroden werden durch die Expansion des mit hoher Spannung zugeführten Sauerstoffes gekühlt.

Wahrend alle bisher beschriebenen Ozonisatoren in geschlossenen Gehausen montiert waren, denen die zu ozonisierende Luft bezw. der Sauerstoff in geeigneter Weise zugeführt wurde, ging Andreoli (1892/93) dazu über, offene Ozonisatoren zu konstruieren, die in irgend einem Raume zur Aufstellung gelangen können (amerikanisches Patent No. 512265, englisches Patent No. 17426 v. J. 1891 und 9631 v. J. 1892, sowie schweizerisches Patent No. 5749). Sie waren insgesamt in der Weise konstruiert, dass zwei Elektroden unter Zwischenschaltung eines geeigneten Dialektrikums einander gegenüber angeordnet waren und Aufrauhungen (Spitzen) trugen, durch deren Hilfe das Fliessen der elektrischen Ströme erleichtert wurde.

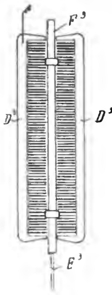


Fig. 17.

Eine Ausfuhrungsform eines derartigen Ozonisators zeigt die Fig. 17. Hierbei bezeichnen $D_3\ D_3$ die kammartigen Elektroden und F_3 das Dialektrikum.

Des weiteren bildete Andreoli die Ozonerzeuger in der Richtung aus, dass man mit der Erzeugung von Ozon gleichzeitig auch Licht zu spenden im Stande war, sodass neben der Luftverbesserung bezw. Reinigung von Raumen auch deren Erhellung bewirkt werden konnte (D. R.-Pat. No. 77925, amerikanisches Patent No. 565952, englisches Patent No. 21707 v. J. 1893, schweizerisches Patent No. 7997). Zu dem genannten Doppelzwecke ordnete er in der Mittellinie eines luftleer zu machenden Gefässes aus Glas (Vacuum-

röhre, Glühlampenbirne u. dergl.) eine stabförmige (bei mehr kugelförmigem Gefäss eignet sich hierzu auch ein rundlicher, ringsum mit Spitzen besetzter Körper u. s. w.) Elektrode an, die auf ihrem Umfang mit zahlreichen gegen die Glaswand gerichteten Spitzen besetzt ist. Die zweite Elektrode wird an der Aussenseite des Gefässes in Gestalt eines ebenfalls mit Spitzen besetzten Stabes so angebracht, dass ihre Spitzen dicht an die Glaswand herantreten und gegen die Spitzen der inneren Elektrode gerichtet sind.

Nach einer weiteren Angabe des Erfinders kann man zweckmässig die innere Elektrode auf dem ganzen Umfange so mit Spitzen besetzen, dass diese ringsum gegen die Glaswand ausstrahlen. In diesem Falle wird die äussere Elektrode in mehrere Teilelektroden zerlegt, indem man sie entweder in der Längsrichtung des Gefässes oder in Schraubenlinien darum verlaufend anordnet. Ein Ruhmkorff'scher Induktor oder ein Umwandler von hoher Frequenz dient diesen Apparaten als Stromquelle.

Werden nun derartige Apparate eingeschaltet, so wird das Innere des Gefässes leuchtend, während an den äusseren Spitzen unter starker Ozonentwickelung Glimmlicht auftritt.

Der Gedanke, den zur Erzeugung von Licht erforderlichen Strom gleichzeitig auch zur Bildung von Ozon heranzuziehen, ist dann noch mehrfach aufgegriffen worden.

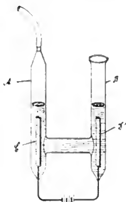


Fig. 18.

So haben Donovan und Gardner einen einfachen, aus der obenstehenden Fig. 18 ersichtlichen Apparat erfunden, in dem, falls er mit den Drähten einer Beleuchtungsanlage verbunden wird, Ozon durch Elektrolyse einer wässrigen Permanganatlösung erzeugt wird (amerikanisches Patent No. 527326, englisches Patent No. 19127 v. J. 1894). An der positiven Elektrode D_1 entsteht ein Gemisch von Ozon und Sauerstoff, das aus dem Rohre B in den betreffenden Raum, in dem der Apparat angeordnet ist, entweicht, während der an der negativen Elektrode C entstehende Wasserstoff mittels des über das Rohr A gezogenen Gummischlauches abgezogen wird.

Auch in neuester Zeit hat dieses Problem der gleichzeitigen Licht- und Ozonerzeugung eine Lösung gefunden, wie dies aus der Patentschrift 131398 hervorgeht. In dieser ist nämlich ein in die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbarer Apparat zur Erzeugung von Ozon beschrieben. Dieser Apparat besteht aus einem mit einem Pflock versehenen Gehäuse, in dem sich neben dem Ozonisator noch ein Transformator befindet. Der Pflock, mit dessen Hilfe sich der Gesamt-Apparat in die Sockel der Glühlampen einsetzen und so in den Stromkreis einschalten lässt, enthält zu diesem Zwecke geeignete Kontaktstücke.

An dieser Stelle sei noch einer einfachen Vorrichtung gedacht, mit deren Hilfe Lamprey die Erzeugung von Ozon durchzuführen vorschlug (englisches Patent No. 11810 v. J. 1894). Diese besteht aus zwei Glasstreifen, zwischen denen ein flaches Metallband gelagert ist, dessen eines Ende über die Glasstreifen hinausragt und mit einer Klemmschraube behufs Zuleitung des elektrischen Stromes versehen ist. Ueber die beiden äusseren Flächen der Glasstreifen sind ferner (zwei) Drähte gespannt, auf welche abwechselnd Glas- und Matallperlen aufgereiht sind. Diese beiden Drähte sind sodann jenseits der Glasstreifen zusammengeflochten und endigen gleichfalls in einer Klemmschraube.

Anstelle der Metallperlen können auch kleine Metallscheiben zwischen den Glasperlen angeordnet werden.

Trifft nun Luft auf die beschriebenen Perlenschnüre, nachdem die Apparatur mit einer Stromquelle verbunden ist, so findet eine lebhafte Ozonentwickelung statt. Eine zur Herstellung konzentrierter Ozon-Lichtmischungen geeignete Vereinigung mehrerer derartiger Ozonisatoren in einem Behälter zeigt die englische Patentschrift No. 5322 v. J. 1899. (Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Die elektrolytische Gewinnung von Antimon. F. Isard. (Revue pratique de l'Electricité, XII, No. 9, p. 137, 1903; L'Industrie Electrique).

Verfasser bespricht die verschiedenen in dieser Richtung bisher angestellten Versuche und sucht ihr Misslingen zu erklären. Hierauf beschreibt er das von ihm seit einiger Zeit in Anwendung gebrachte Verfahren, bei dem das Antimonerz (und zwar Grauspiessglanzerz) zunächst mit einer Lösung von Schwefelnatrium behandelt wird, wodurch man ein Schwefelantimon erhält. Dieses wird ausgewaschen und in die Kathodenkammer eines mit Diaphragma versehenen Elektrolysators eingebracht, während man in die Anodenkammer eine Lösung von Natronlauge von minimalem Widerstandsvermögen giesst (d. h. von etwa 17%). Bei der Elektrolyse bedeckt sich die Kathode mit einem sehr schönen glänzenden und adhärierenden Niederschlag von Antimon, während die Ionen des freigewordenen Schwefels durch das Diaphragma hindurchgehen und immer höhere Schwefelnatriumverbindungen bilden. Wenn man beim Natriummonosulfid stehen bleibt, braucht man nur zu verdampfen, um Sulfidkrystalle zu erhalten. Praktisch ist diese Operation unnütz; die Flüssigkeit im Anodenraum kann dazu dienen, ein neues Quantum Antimonerz auszuwaschen, und so weiter, so dass eine kleine Menge Natriumsulfid genügt, um den Prozess einzuleiten; das als Rohmaterial dienende Natriumhydroxyd ist ja sehr billig.

Nach diesem Verfahren hat Isard 0,555 kg Antimon mit einem Energieaufwand von 1 Kilowattstunde erhalten. In einem anderen Falle hat dasselbe Verfahren ihm 0,621 kg Antimon bei demselben Verbrauch an Energie geliefert.

Ein derartiger Fortschritt der Elektrometallurgie des Antimons ist von ausserordentlicher Wichtigkeit; während dies Metall nämlich früher hauptsächlich nur zur Herstellung der zu Buchdruckertypen verwandten Legierung benutzt wurde, hat es jetzt in der Industrie eine bedeutende Stellung eingenommen und wird es vielfach zur Herstellung von sogenannten reibungsfreien Metalllegierungen sowie als Bleilegierung zu Akkumulatorplatten verwandt. A. G.

Die Fixierung von atmosphärischem Stickstoff. Bradley und Lovejoy. (Mois Scient. et Industr., No. 41, p. 56, 1903; Electrical World.

Die Verfasser geben eine Beschreibung von einer am Niagarafalle zur Fabrikation von Nitraten aus atmosphärischem Stickstoff errichteten Anlage. Auf der bekannten Erscheinung fussend, dass der elektrische Funke bei seinem Durchgange durch die Luft die Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff zu NO und NO_2 bewirkt, haben die Verfasser eine industrielle Methode zur Herstellung von Stickstoffverbindungen ausgearbeitet. Ihre Untersuchungen beziehen sich vor allem auf die zur Einleitung obiger Reaktion am besten geeignete Funkenform. Sie versuchen es nacheinander mit statischen Funken, Wechsel- und Gleichstrombogen und finden, dass die besten Resultate vermittelst einer konstanten Spannung von etwa 10000 Volt zu erhalten sind, wenn man den Bogen zwischen zwei nahe aneinander gelegenen Spitzen übergehen lässt und dann plötzlich durch Trennung der beiden Pole eine Unterbrechung bewirkt.

Man schaltet in den Stromkreis eine Induktionsspule ein, die es verhindert, dass der Bogen mit der Maschine Kurzschluss bildet. Der Apparat, in dem die Lichtbögen entstehen, ist eine senkrechte Trommel, die zur Ermöglichung der Luftzirkulation mit Oeffnungen versehen ist und an der eine gewisse Zahl von festen, mit dem positiven Pol der Maschine verbundenen Elektroden angebracht sind. In der Axe der Trommel befindet sich ein 500 Umdrehungen ausführender Zylinder, der von einem kleinen Elektromotor betrieben wird und mit Vorsprüngen versehen ist, die vor den festen Elektroden vorbeigehen, ohne sie zu berühren. Dieser Zylinder ist mit dem negativen Pol verbunden. Auf diese Weise erhält man pro Minute 3000 Lichtbögen pro Elektrode, d. h. im ganzen 414000 Lichtbogen.

Die aus dieser Maschine austretende Luft ist mit $2^1/_2$ % Stickstoffoxyden beladen und wird so mit Wasser in Berührung gebracht, wodurch Salpetersäure gebildet wird. Da die vorhandenen Nitrate infolge ihrer immer umfassenderen Anwendung in absehbarer Zeit erschöpft sein dürften, verdient vorliegendes Verfahren, das überdies noch ausserordentlich reine Produkte liefert, die grösste Beachtung. A. G.

Eine elektrolytische Methode zur Darstellung von Metallpulvern und gewissen Metallverbindungen. A. Zamboni. (Elettricità, (XXII, No. 4, 1903.

Bekanntlich erhält man durch die Elektrolyse einer Lösung einer Metallverbindung bei Anwendung einer Quecksilberkathode das entsprechende Amalgam. Diese Methode lässt sich auch auf solche Metalle anwenden, die man vielfach als nicht amalgamierbar ansieht, wie z. B. Platin und Eisen. Für die Darstellung von Eisenamalgam hat Verfasser schon im Jahre 1895 ein elektrolytisches Verfahren angegeben, das nunmehr patentlich geschützt ist. Sein Apparat (siehe Nuovo Cimento, IV, Band 2, p. 26) war folgendermassen eingerichtet: In ein Becherglas wurde ein Zylinder aus Eisenblech eingesetzt, der sich nach aussen in einen mit dem positiven Pol der Batterie verbundenen Streifen fortsetzte. Innerhalb des Zylinders war ein Glasdreifuss angebracht, auf den eine zylindrische Kapsel mit Quecksilber aufgesetzt wurde. Der Strom wurde vermittelst einer mit Quecksilber gefüllten Röhre zugeführt, in deren eines Ende ein Platindraht eingesetzt war, während ein am anderen

Ende angebrachter Kupferdraht in die Kapsel tauchte und diese mit dem negativen Pol der Batterie in Verbindung setzte. Diese Anordnung hatte den Zweck, eine Verunreinigung des Quecksilbers durch von der Korrosion des Eisenblechs herrührende Schlacken zu verhüten. Als Elektrolyt würde eine Eisensulfatlösung verwandt; der Strom betrug 50 bis 60 Milliampères.

Dieses Verfahren hat nun Zamboni seither mit Vorteil auf die verschiedensten Metalle ausgedehnt und vermittelst geeigneter Kunstgriffe auch die Amalgame von Kalium, Natrium, Aluminium etc. erhalten, die durch Wasser zersetzt werden. Da die elektrische Energie verhältnismässig wohlfeil ist und eine derartige Industrie sich leicht überall betreiben lässt, so ist die Zamboni'sche Methode ausserordentlich ökonomisch.

Derartige Amalgame sind nun schwammig und mit Quecksilber durchsetzt, weswegen ihre Dichte und Zusammensetzung schwer zu bestimmen ist. Ihr spezifisches Gewicht liegt zwischen dem des Quecksilbers und dem des betreffenden Metalles, und zwar ist es meistens kleiner als das des Quecksilbers. Wenn daher das Kathodengefäss einen durchlässigen Boden besitzt, so steigt das Amalgam an die Oberfläche und kann dort leicht abgeschöpft werden; wenn das elektrolytische Bad mehrere Metalle enthält, so hängt es von der Stromdichte ab, ob das eine oder andere niederschlägt. Man kann daher das Amalgam, das man darzustellen wünscht, auf elektrolytischem Wege nicht nur von nicht amalgamierbaren Körpern, sondern auch von anderen Metallen reinigen.

Wenn die auf diese Weise billig erhaltenen Amalgame dann, z. B. in Leinensäcken, stark zusammengepresst werden, so quillt fast reines Quecksilber heraus und zersetzt sich das Amalgam teilweise; es bleibt eine leicht pulverisierbare Substanz zurück, die aus Amalgam und Metallpulver besteht. Wenn diese nun bei einer unterhalb des Schmelzpunktes des Amalgams liegenden Temperatur der Destillation unterworfen wird, so trennt sich das Quecksilber vom Metall (besonders gilt dies von Eisen und ähnlichen Metallen), welches letztere in schwammiger, zerreiblicher Form zurückbleibt und im Morser sich leicht zu äusserst feinem Pulver zerstampfen lässt. Wenn man die Destillation in geeigneter Atmosphäre vornimmt, so kann man verschiedenartige Metallverbindungen darstellen. So erhält man durch Destillation von Eisenamalgam in einem reduzierenden Mittel pyrophorisches Eisen, dem man diese Eigenschaft auch durch geeignete Behandlung nehmen kann. Wenn das Mittel oxydierend wirkt, so erhält man verschiedene bisher noch nicht untersuchte Eisenoxyde und -oxydule.

Verfasser kam auf dieses Verfahren durch Betrachtung des Edison'schen Akkumulators und hatte ursprünglich die Absicht, ein Mittel zu finden, um Eisenoxydul auf bequeme Weise darzustellen. A. G.

Elektrische Leitungsfähigkeit von Aluminiumlegierungen. E. Wilson. (Electr. World, nach Kraft und Licht, II, 100, 1903).

Verf. hat Versuche gemacht, um die während einer gewissen Zeit eintretenden Widerstandveränderungen verschiedener Aluminiumlegierungen festzustellen. Zu diesem Zwecke benutzte er 3,2 mm starke Drähte, welche in London der Wirkung der atmosphärischen Luft vom 11. Juni 1901 bis 23. Juli 1902 ausgesetzt wurden, und zwar befestigte er dieselben an einem auf dem Dach eines Hauses aufgestellten Rahmen. Die beobachteten Wirkungen werden hauptsächlich der Zersetzung des Drahtes an der Oberfläche zugeschrieben. Die Reihenfolge der verschiedenen Metalle in der elektrischen Spannungsreihe war folgende: Aluminium, Mangan, Zink, Eisen, Nickel, Kupfer, Silicium. Hiernach liess sich annehmen, dass das Kupfer auf Grund seines grossen Abstandes vom Aluminium in der Spannungsreihe die Zersetzung begünstigen würde, was auch thatsächlich der Fall war. Dasselbe beobachte man auch beim Nickel für sich allein; bei einer Legierung desselben mit Kupfer zeigte sich jedoch eine geringe Widerstandsabnahme. Das betreffende Probestück ist von Interesse: seine Bruchbelastung betrug 32 kg pro 9 mm und seine Elastizitätsgrenze 25 kg; der Dehnbarkeitskoeffizient war hoch, nämlich 0,0000252 und der Koeffizient der Widerstandsveränderung niedrig mit 0,00178 pro Grad zwischen null und 100° C.

N.

Platinelektrode von W. C. Heraeus. Elektrol. Rdsch. XX, 1, 4.

Das Platin ist für die meisten elektrolytischen Prozesse das geeignetste Elektrodenmaterial. Der hohe Preis dieses Metalles erlaubt indessen nur dann seine Verwendung in der Technik, wenn für eine bestimmte Fläche das Gewicht äusserst gering ist. Das Metall darf deshalb nur in äusserst dünnen Blechen oder Geweben angewendet werden. Solche Bleche oder Gewebe in Stärke von nur einigen Tausendsteln Millimeter besitzen einerseits keine mechanische Festigkeit und bieten andererseits dem Stromdurchgang einen so grossen Widerstand, dass ein erheblicher Spannungsverlust auftreten muss. Es war die Aufgabe zu lösen, eine aus dünnster Folie bestehende Platinelektrode für elektrolytische Zwecke zu schaffen, welche bei äusserster Platinersparnis genügende Versteifung besitzt und gleichzeitig die Möglichkeit bietet, nahezu beliebige Stromstärken ohne irgend in Betracht kommenden Spannungsverlust gleichmässig über die Fläche zu verteilen. Dies geschieht von Heraeus dadurch, dass man in ein Glasrohr eine Reihe übereinander liegender Platindrähte einschmilzt, diese im Innern des Rohres mit einer Füllung aus Quecksilber oder anderem Metall in innigen Kontakt bringt und die nach aussen stehenden Drähte ihrer ganzen Länge nach an ein dünnes, dicht an der Glaswand anliegendes Platinblech anschweisst.

Es ist bekannt, sich zur Stromzuführung zu

einer Elektrodeneinrichtung innerhalb des Elektrolyten mehrerer Platinstifte zu bedienen, welche durch die aus Hartgummi bestehende relativ weiche, röhrenförmige Schutzhülle eines Kupferdrahtes hindurch in diesen eingebohrt sind. Die eigentliche Elektrode besteht hier aus einzelnen Kohlestücken, welche auf dem Netz aus Platindrähten aufliegen. Durch diese Einrichtung ist also keine Platinblechelektrode geschaffen, sondern eine Kohleelektrode, welcher durch die beschriebene Einrichtung der Strom zugeführt wird. Ausserdem dürften die durch das Einbohren der Platinstifte in der Schutzhülle erzeugten Löcher Anlass zum allmählichen Eindringen des Elektrolyten zu dem Kupferdraht geben. Es ist ferner bekannt, einer Platinelektrode durch einen in die Wand eines Glasrohres eingeschmolzenen Platindraht den Strom zuzuführen, wobei das Innere des Glasrohres mit Quecksilber gefüllt ist. Diese Einrichtung indessen kann nicht dazu dienen, grösseren Elektroden aus dünnster Platinfolie erhebliche Strommengen zuzuführen. Es fehlt der Halt für die Elektrode selbst, und es fehlt die Möglichkeit, durch einen einzelnen Draht erhebliche Strommengen zuzuführen und gleichmässig über die Elektrodenfläche zu verteilen. Eine Einrichtung, bei welcher Platinbleche oder -Drähte auf ein rahmenförmiges Kupfergestell aufgelötet werden und darauf der Kupferrahmen mit isolierenden Massen überzogen wird, leidet an dem Uebelstand, dass sich kaum ein durchaus sicherer Schutzüberzug auf diese Weise wird herstellen lassen.

Nach Heraeus schmilzt man in die Wandung eines Glasrohres senkrecht übereinander eine grössere Anzahl (je nach der Stromstärke, für welche die Elektrode bestimmt ist) von dünnen Platinstiften ein, so dass diese einerseits frei in das Innere des Rohres hineinragen, andererseits soweit aus der Röhre herausstehen, als die Blechelektrode breit werden soll. Nunmehr schweisst man einen Platinfoliestreifen derart auf die Platindrähte auf, dass die eine Kante des Streifens dicht an dem Glasrohr anliegt. Füllt man nun das Glasrohr mit Quecksilber oder einer Metalllegierung, so kann man unter Vermittlung dieser Füllung der Elektrode je nach Anzahl der Drähte beliebige Strommengen ohne jeden Spannungsverlust zuführen und gleichmässig über dieselben verteilen.

Um Elektroden von sehr grosser Oberfläche zu erhalten, verfährt man in der Weise, dass man zwischen mehreren der beschriebenen Elektroden angeschweisste Platinfolien oder Platindrahtnetze ausspannt. —n.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten. — Pierre Lederlin in Chedde, Frankreich. — D. R. P. No. 136 678.

Das Verfahren zur Darstellung von Chloraten und Perchloraten durch Elektrolyse von Lösungen von Chloriden bezw. Chloraten oder Mischungen derselben bei Gegenwart von Chromsäure als Hülfsmittel besteht darin, dass man die Chromsäure während des ganzen Verlaufs der Elektrolyse ganz oder teilweise im Zustand von Bichromat hält. Zu diesem Zwecke fügt man der Flüssigkeit entweder kontinuierlich oder in Zwischenräumen im Lauf der Elektrolyse oder auf einmal nach der Elektrolyse eine geringe Menge einer verdünnten Säure, im Besonderen verdünnte Salzsäure, zu, die das Ganze oder einen Teil des vorhandenen neutralen Chromats in Bichromat überführt, wodurch ausserdem bei Anwendung von verdünnter Salzsäure während der Elektrolyse der Chlorgehalt sehr niedrig gehalten wird und nach der Elektrolyse sehr rasch ohne jede andere Operation und ohne irgend eine Entwicklung von störendem Chlorgas auf Null sinkt, so dass die aus dem Elektrolysator austretenden Flüssigkeiten völlig entchlort sind, und man daher mit diesen Flüssigkeiten, da sie nicht mehr oxydierend wirken, bequem weiterarbeiten und beliebiges Material für Behälter und Rohrleitungen verwenden kann.

Verfahren zur Herstellung reiner Thonerde aus Bauxit. — Charles Martin Hall in Niagara Falls, V. St. A. — D. R. P. No. 135 553.

Bei diesem Verfahren zur Reinigung von Bauxit mittelst eines von einer Reduktion begleiteten Schmelzprozesses im elektrischen Ofen unter Zusatz von Kohle wird die Masse so lange einer intensiven Schmelztemperatur ausgesetzt, bis nicht nur das Eisenoxyd, sondern auch die Kieselsäure und Titansäure im Wesentlichen reduziert sind und die Reduktionsprodukte, Silicium und Titan, sich mit dem durch Reduktion erhaltenen oder zu diesem Zweck zugefügten Schwermetall zu einer geschmolzenen Legierung zusammengeballt haben, welche nach Beendigung des Verfahrens von der gereinigten Thonerde abgetrennt wird. Die als Reduktionsmittel verwendete Kohle kann ganz oder teilweise durch Aluminiummetall oder eine Aluminiumlegierung ersetzt werden.

Sofern die im Material vorhandene Eisenmenge zur Bildung einer Legierung mit den Reduktionsprodukten der Kieselsäure und der Titansäure nicht ausreicht, wird ein Zusatz einer entsprechenden Menge eines Schwermetalles, beispielsweise von Eisen, gegeben.

Verfahren zur Darstellung von gepresstem Sauerstoff- und Wasserstoff-Gas durch Elektrolyse von Wasser. — E. Westphal in Steglitz b. Berlin. — D. R. P. No. 135 615.

Die durch die Elektrolyse von Wasser entstehenden Gase (Sauerstoff und Wasserstoff) werden in gesonderte Behälter geleitet und durch fortgesetztes Entwickeln von Gas durch den elektrischen Strom, während dessen die Elektroden behufs Vermeidung eines Polarisationsstromes von sich ansetzenden Gasbläschen beständig befreit werden, in den gepressten Zustand übergeführt.

Positive Polelektrode. — Auguste F. Beyer in Paris. — D. R. P. No. 136 187.

Die aus Retortenkohle hergestellte Elektrode ist zuvor geformt und gebrannt sowie ev. mit einem Deckfirniss versehen und wird dann teilweise mit einem streifenförmigen galvanischen Metallüberzug versehen, durch den der innere Widerstand des Elementes wesentlich vermindert wird. Die Hirnflächen der Elektrode werden dagegen gänzlich von dem Metall bedeckt, so dass sie einen guten Anschluss für die Klemmen bilden.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 133 379. (Zusatz zum Patente No. 124 512.)

Das durch Patent No. 124 512 geschützte Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd ist dahin abgeändert, dass man die Kathode durch ein Diaphragma von der Anode trennt und den Anodenraum dadurch schwach alkalisch hält, dass man das an der Kathode entstehende Alkali von Zeit zu Zeit der Anodenflüssigkeit zusetzt.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof-Mannheim. — D. R. P. No. 133 457.)

Bei diesem Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure wird die Elektrolyse in Gegenwart von Schwefelsäure bei niederer Temperatur vorgenommen und die Salpetersäure allmählich nach Massgabe ihres Verbrauches hinzugefügt.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. No. 138 441, (Zusatz zum Patente No. 117 949.

Das Verfahren nach Patent No. 117 949 ist dahin abgeändert, dass man zur Belörderung der ausgleichenden Wirkungen der Hydrodiffusion den Strom zeitweilig ganz abstellt.

Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. — Charles Combes und Alexandre Bigot in Paris. — D. R. P. No. 136 273.

Die Körper bestehen im wesentlichen aus Eisenoxyd und werden nach Art keramischer Produkte durch Formen und Brennen gewonnen. Geeignet ist beispielsweise ein Produkt, das aus 68 Proc. Eisenoxyd, 25 Proc. Thonerde und 7 Proc. Kieselsäure besteht. Elektrolytische Diaphragmen aus dieser Mischung sind sehr widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse.

Maschine zur Herstellung von Akkumulatorenplatten. — Wilhelm Stockmeyer in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 135 080.

Ein Bleiband wird durch Walzen zwischen feststehenden Tischen und Führungsteilen ruckweise, gleichmässig oder periodisch veränderlich vorgeschoben und festgehalten und von der einen oder von beiden flachen Seiten senkrecht oder schräg zur Fortbewegungsrichtung von messerartigen Schneidewerkzeugen bearbeitet. Hin- und hergehende oder umlaufende Stanzen und Messer stanzen Ableitungen und dergl. aus und schneiden fertige Platten von gewünschter Grösse von dem bearbeiteten Bleiband ab.

Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien auf elektrolytischem Wege. — André Brochet und Georges Ranson in Paris. — D. R. P No. 133 186.

Als Kathodenflüssigkeit wird eine wässrige Alkalichloridlösung und als Anodenflüssigkeit eine wenigstens 130 g Alkalisulfid im Liter enthaltende Alkalichloridlösung verwendet.

Elektrode für elektrische Oefen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Ueberzuge. — Otto Vogel in Berlin. — D. R. P. No. 137 436.

Die aus Kohle oder Graphit bestehende Elektrode wird mit einem Ueberzug aus Silicium- oder Borcarbid oder aus einem Gemenge beider umgeben zu dem Zwecke, die Elektrode auch in einer sehr hohen Glühhitze, in welcher andere Ueberzüge versagen, gegen das Schmelzgut oder schädliche Gase zu schützen.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Friedrich Wilhelm Bühne in Freiburg i. Br. — D. R. P. No. 136 152.

Es werden aus sehr langen und unter 0,2 mm dünnen, geschnittenen Bleifasern Platten hergestellt, welche in bekannter Weise entweder an den Rändern stärker zusammengepresst oder mit einem besonderen Rahmen umgeben werden.

Sammlerelektrode, bei welcher in den grösseren Durchbrechungen einer metallenen Tragplatte mit wirksamer Masse gefüllte Behälter aus Metall durch Stauchung festgepresst sind. — Thomas Alva Edison in Llewellyn Park, V. St. A. — D. R. P. No. 137 142.

Die Elektrode besteht aus metallenen zweckmässig aus Stahlblech hergestellten Tragplatte mit grossen viereckigen Oeffnungen, in welcher mit wirksamer Masse gefüllte Behälter befestigt sind. Letztere sind aus elastischem Metall, z. B. vernickeltem Stahlblech, angefertigt und haben fein durchbrochene Seitenwände, die gewellt sein können, und welche über die Kanten der Durchbrechungen der Tragplatte hinübergekrämpt sind, um die Behälter in den Durchbrechungen sicher zu halten. Die Behälter sind zweckmässig aus zwei Schalen zusammengesetzt, von denen die eine etwas tiefer als die andere ist und mit ihren Seitenwänden über den Boden der kleineren Schale gekrämpt ist, wodurch die Schalen fester zusammengehalten werden.

Röntgenröhre mit unschmelzbaren Elektroden. Dr. Th. Guilloz in Nancy. — D. R. P. No. 137 146.

Um ein Abschmelzen der Antikathode infolge der auf ihr sich entwickelnden Hitze zu verhüten, findet zur Herstellung der Elektroden an Stelle von Platin Chrom, das einen höheren Schmelzpunkt als das reine Platin besitzt, oder Chromplatin Verwendung.

Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischem Kupfer. — Louis de Torrès y Quevedo in Santander, Spanien. — D. R. P. No. 137 315.

Der zur Aufnahme des Kupfers bestimmte Raum wird einerseits von einer halbzylinderförmigen Bleiplatte und andererseits von einem konzentrisch dazu angeordneten Diaphragma aus Pergamentpapier begrenzt.

ALLGEMEINES.

Das Kaiserliche Patentamt macht die beteiligten Kreise darauf aufmerksam, dass eine Gebührenzahlung durch Einsendung von Checks, Wechseln oder sonstigen Anweisungen mit der Gefahr verbunden ist, dass das betreffende Schutzrecht wegen nicht rechtzeitiger Zahlung der Gebühr verfällt, da die Zahlung nicht schon mit dem Eingange der Anweisung beim Patentamt, sondern erst mit ihrer Einlösung sich vollzieht. Das Patentamt kann in solchen Fällen für die Rechtzeitigkeit der — ausserhalb seines Geschäftskreises liegenden — Einlösung der Anweisung eine Verantwortung nicht übernehmen. Die Gebührenzahlung kann nur mittels gesetzlicher Zahlmittel erfolgen, zu welchen derartige Anweisungen nicht zu rechnen sind. Es liegt daher im Interesse der Beteiligten, wenn die Einsendung von Checks u. dergl. künftig nicht mehr an das Kaiserliche Patentamt, sondern unmittelbar an die betreffende Bank bewirkt wird. Letztere wäre dabei zu beauftragen, den Betrag fristgemäss unter Angabe seiner Bestimmung und des Aktenzeichens porto- und bestellgeldfrei an die Kasse des Patentamts abzuliefern oder deren Girokonto bei der Reichsbank hierselbst gutschreiben zu lassen. Hierbei wird darauf aufmerksam gemacht, dass in Fällen der Benutzung des Girokontos bei der Beurteilung der Rechtzeitigkeit einer Gebührenzahlung derjenige Tag in Betracht kommt, an dem die Gebühr dem Girokonto der Patentamtskasse zur Gutschrift gebracht ist.

Die Frage, ob die Patentanwälte der Gewerbesteuer nach dem Gesetze vom 24. Juni 1891 unterliegen, wird von Reg.-Rat Dr. Jacobi (Berlin) im »Preuss. Verw.-Bl.« eingehend untersucht und schliesslich bejaht.

Berlin. Für die grossartige Schenkung der chemischen Industrie an die Technische Hochschule zu Berlin (im Werte von 600000 M.) ist im Park der Anstalt ein besonderes Bauwerk errichtet worden, dessen Vollendung nahe bevorsteht. Es ist ein schlichtes Haus im Renaissancestil, ein Mittelrisalit mit zwei Flügeln, die bronzene antike Opferbecken krönen. An den Giebeln befinden sich Sandsteinkartuschen, von Festons umrahmt; sie sind dem Andenken berühmter Chemiker gewidmet. Man liesst hier: Justus Liebig, geboren 1803, gestorben 1873. A. W. Hofmann, geboren 1818, gestorben 1892. Friedrich Wöhler, geboren 1800, gestorben 1862. Robert Bunsen, geboren 1811, gestorben 1899.

Anwendung der Elektrizität in der Heilkunst. Im vorigen Jahre hat die Mitteilung eines Wiener Arztes, Dr. Jellinek, Aufsehen gemacht, dass chloroformierte Versuchstiere durch hochgespannten Wechselstrom ohne jede weitere schädliche Wirkung erweckt werden können. Ein Gegenstück bildet eine in den Berichten der Französischen Akademie der Wissenschaften veröffentlichte Reihe von Versuchen, welche Stephane Leduc mit einer Gleichstromquelle von niedriger Spannung an Versuchstieren ausgeübt hat und wodurch er Schlaf und totale oder partielle Empfindungslosigkeit hervorrufen konnte. Er benutzte zu seinen Versuchen eine kleine Akkumulatorenbatterie, die er in verschiedener Weise schalten konnte und einen selbstinduktionslosen Unterbrecher. Die Versuchstiere, Hunde oder Kaninchen, erhielten auf den glattgeschorenen Kopf und den Rücken je eine Elektrode. Zu Anfang des Versuches wurde die Spannung so erhöht, dass die Athmung stockte, dann entsprechend erniedrigt, darauf zeigte sich ein vollkommen normaler, gesunder Schlaf des Versuchstieres, der bis zu einer Dauer von zwei Stunden fortgesetzt werden konnte. Während dieser Zeit zeigte das Tier keinerlei Reaktion auf Schläge, Stiche oder Kneifen. Wurde dagegen die Spannung nicht bis zu jenem Punkte getrieben, wo die Athmung stockte, so entstand eine Periode krampfhafter Kontraktionen, analog jener bei Chloroformierung.

Im Momente der Stromunterbrechung erwachte das Tier.

Die Angaben, welche Leduc über die günstigsten Strom- und Spannungsverhältnisse macht, sind: Spannung 12 bis 30 V, 150 bis 200 Unterbrechungen pro Sekunde, Stromstärke 2 bis 10 Milliampère, auf einem Gleichstrom-Milliampèremeter gemessen. Diese Angaben geben natürlich, da wir es nicht mit einem Gleichstrome, sondern jedenfalls mit einem Wechselstrome von spitzer Kurvenform zu thun haben, nur Vergleichswerte an. Es ist zu hoffen, dass bei späteren Veröffentlichungen für den Elektrotechniker genauere Daten zu finden sein werden.

Die gleiche Methode verwendete Leduc, um partielle Empfindungslosigkeit bei Menschen herbeizuführen, indem er die Elektrode auf einen oberflächlich stark verzweigten Nervenstrang, z. B. das Mittel des Handgelenkes, auflegte. Es soll eine Anästhesie der von dem Nervenstrang versorgten Partie eintreten, die nur von einer starken, nicht schmerzhaften Kribbelempfindung begleitet ist.

(Comptes Rendus de l'académie des sciences; 1903. No. 3.)

Brand der elektrischen Kraftwerke am Niagarafall. Die Nachricht über die teilweise Vernichtung der grossen Kraftwerke am Niagarafall durch Feuer wurde von manchen Sachverständigen für unrichtig gehalten, weil die dortigen Anlagen so beschaffen sind, dass man eigentlich nicht einzusehen vermochte, was an ihnen brennen sollte. Es sind jetzt Einzelheiten über das Ereignis bekannt geworden, durch die es freilich erklärlich wird, obgleich man nicht recht begreifen kann, dass ein Kraftwerk dieser Art nicht gegen solche Zufälle von vornherein besser geschützt worden ist. Nach den bisherigen Angaben wurde nämlich der Brand durch Blitzschlag verursacht, der die Kabelleitung der alten Station traf und in Brand setzte. Durch die betreffende Kabel wurde die gesamte in dieser Station erzeugte Kraft im Betrage von einigen 50000 PS. zu den Umformern geleitet, um durch letztere aus einer Spannung von 2200 auf eine solche von 11000 Volt erhoben zu werden. Zwischen dem Kraftwerk und dem Gebäude für die Umformer liefen im ganzen 52 Kabel, die eine Brücke zu passieren hatten. Der Blitzschlag verursachte in einigen der Kabel einen Kurzschluss und setzte die Isolierungsmasse in Brand. Das Feuer beschädigte die Brücke und griff auf das Haus der Umformer über. Ungeheure Wassermassen wurden über Brücke und Haus ausgegossen, trotzdem wurden die Kabel vollständig zerstört und einige der Umformer so durchnässt, dass sie auf längere Zeit als unbrauchbar betrachtet werden mussten. Die Folge dieser Ereignisse war, dass die Städte Buffalo, Tonawanda, Lockport und andere Abnehmer der Niagarafallkraftwerke keinen Strom erhielten. In Buffalo und anderen Orten blieben die Strassen unbeleuchtet, und die Strassenbahnen mussten den Betrieb einstellen. Bis die Ausdehnung des Schadens festgestellt war, mussten die Maschinen in dem Kraftwerk ganz zum Stillstand gebracht werden. Trotz der Ausdehnung des Schadens wurden die Wiederherstellungs-Arbeiten mit bewunderungswürdiger Schnelligkeit beendet, was allerdings nur dadurch möglich wurde, dass zufällig fertige Kabel in unmittelbarer Nähe zu beschaffen waren. Am Nachmittag des nächsten Tages erhielt Buffalo bereits wieder Strom, und bei Einbruch der Dunkelheit standen dieser Grossstadt bereits 10000 PS. zur Verfügung,

bald darauf die gesamte Kraftmenge. Die durch das Ereignis entstandenen Verluste müssen, trotzdem der Elektrizitätsmangel nur wenig über 24 Stunden dauerte, sehr bedeutend gewesen sein, da ein grosser Teil des Stroms zu gewerblichen Zwecken in den umgebenden Ortschaften verwandt wird, so dass viele Betriebe stillgestanden haben müssen. Hätte das Feuer auch die Kraftstation ergriffen und die Maschinen irgendwie beschädigt, so wären die Folgen selbstverständlich noch weit ernstere gewesen. Der »Engineer« findet in diesem Bericht freilich noch manches rätselhaft und hält es vor allem für möglich, dass die Ursache des Brandes nicht richtig angegeben worden ist. In der That ist ein Blitzschaden in dieser Jahreszeit zum mindesten unwahrscheinlich. (Engineer u. Die Elektrizität.)

Die Entwicklung der Kraftwerke am Niagarafall. Ueber die Entwicklung der Kraftwerke am Niagarafall bat die amerikanische Zeitschrift »Engineer« einen ausführlichen und belehrenden Aufsatz veröffentlicht. Die Anlage verdient eine Hervorhebung, weil sie in ihrer Entstehung und Ausbreitung gewissermassen die Entwicklung der modernen Elektrotechnik widerspiegelt. Die Wasserkraft der Niagarafälle ist praktisch unbegrenzt, denn die Menge des fallenden Wassers wird nach den besten Messungen auf 300 000 Kubikfuss in der Sekunde angegeben, und dieser Betrag würde bei einer Fallhöhe von 165 Fuss eine Arbeitskraft von 10 Millionen Pferdestärken bedeuten. Die Begründung der Kraftwerke, die heute als ein Weltwunder und eine der grössten Sehenswürdigkeiten zu bezeichnen sind, liegt erst elf Jahre zurück. Damals wurden einige Dynamomaschinen für zweiphasigen Wechselstrom zu 5000 Pferdestärken, mit 250 Umdrehungen in der Minute, einer Spannung von 2200 Volt und einem Stromwechsel von 25 Drehungen in der Sekunde aufgestellt. Sie wurden mit senkrechten Turbinen gekuppelt, die an 136 Fuss langen Schaften in dem Wasserschacht befestigt wurden. Die Turbinen waren von doppelter Konstruktion, wobei die hebende Wirkung des auslaufenden Wassers bei normaler Belastung das Gewicht der sich drehenden Teile der Maschine balanzieren sollte. Diese erste Anlage bedarf nach elfjähriger Benutzung einer bedeutenden Vergrösserung und im besonderen einer wesentlich stärkeren Zufuhr von Wasser, und daher wird jetzt der technische Rekord am Niagara gebrochen werden. Es werden drei Stromerzeuger von je 10 000 Pferdestärken auf der kanadischen Seite zur Aufstellung gelangen und den Kern einer Zentrale bilden, die auf insgesamt 100 000 Pferdestärken gebracht werden soll. Diese ungeheuren Maschinen werden die Grösse der früheren um das Doppelte übertreffen. Anstatt zwei Phasen werden drei gewählt, die Spannung wird von 2200 auf 12 000 Volt erhöht, während die Häufigkeit des Stromwechsels und die Geschwindigkeit die gleiche bleibt. Die Uebertragung des elektrischen Stromes wird mit der unerhörten Spannung von 60 000 Volt geschehen, die der bisher höchsten Spannung, die in Kalifornien zur Anwendung gekommen ist, noch um 10 000 Volt überlegen sein würde.

Neue Aluminiumlegierung. Wie »Echo des Mines et de la Métallurgie« mitteilt, hat ein französischer Ingenieur ein neues Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumlegierung erfunden, welche eine Festigkeit von 20 bis 40 kg pro qmm besitzen soll. Die neue Legierung, deren Zusammensetzung noch Geheimnis des Erfinders ist, soll sich wie Kupfer treiben, in Blech walzen und zu Draht ziehen lassen; sie kann weich bleiben wie reines Aluminium, aber auch die Härte von Stahl annehmen, ohne jedoch brüchig zu werden. Ausserdem soll sich diese mit dem Namen »Reformium« bezeichnete Legierung schmieden, schweissen und löten lassen.

An der Technischen Hochschule zu Berlin hat der Kontreadmiral z. D. Oskar Boeters nach ordnungsmässigem Prüfungsverfahren bei der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde die Würde eines Doktor-Ingenieurs erworben. Der aus Wernigerode stammende und in Charlottenburg ansässige Kontreadmiral war an der Hochschule als Student immatrikuliert und hat im vergangenen Jahre durch Hauptprüfung ein Diplom als technischer Chemiker erhalten, auf Grund dessen ihm dann vom Senat der Grad eines Diplom-Ingenieurs verliehen wurde. Die Prüfung als Doktor-Ingenieur hat Kontreadmiral Boeters mit dem Prädikat »gut« bestanden.

Decklack für zu galvanisierende Waren. Um das Ansetzen des Nickels auf der Rückseite der Ware zu verhindern, benutzt man einen Decklack, den man sich wie folgt zusammenstellt: Reiner Asphalt oder Dammarharz wird mit Zusatz von Mastix in Terpentinöl zu einem leichtflüssigen Lack gut durchgerührt. Derselbe wird nach einer Mitteilung in »Kraft und Licht« mit einem Pinsel auf die Stellen, die nicht vernickelt werden sollen, aufgetragen und in gut durchwärmtem Trockenschrank getrocknet; hierauf werden die Waren ca. 1 Stunde in recht kaltes Wasser gelegt, wodurch ein ganz vollkommenes Erhärten stattfindet. Nach dem Vernickeln wäscht man den Lack mit Benzin oder Terpentin ab, reinigt dann die Sachen in Aetzkalilauge oder Sodalauge, spült in heissem Wasser und trocknet in Sägespänen. Sind die Gegenstände von gleicher wiederkehrender Façon, so kann man auch an Stellen des Lackes Hartgummiplatten an den betreffenden Stellen befestigen, wodurch das umständliche Lackieren erspart wird. Beide Verfahren schaden dem Nickelbade nicht im geringsten.

Galvanisierte Wasserleitungsrohre. Auf der 38. Jahresversammlung des mittelrheinischen Gas- und Wasserfachvereins führte Direktor Lempelius-Worms nach dem »Journ. f. Gasbeleucht. und Wasserversorg.« über galvanisierte Wasserzuleitungen folgendes aus: Die sogenannten galvanisierten Rohre erweisen sich gegen die inneren Angriffe normal zusammengesetzter Wasserleitungswässer als äusserst widerstandsfähig; es muss aber hervorgehoben werden, dass sie doch nicht unter allen Umständen ihre Dienste thun, weil Wässer vorkommen, die besondere Beschaffenheit zeigen (z. B. ausserordentliche Weichheit). Es sind eben die besonderen Verhältnisse in jedem Falle zu prüfen, und dies gilt in noch erhöhtem Masse für die Einwirkungen, denen die Aussenseite der Rohre unterworfen ist. Ich stehe allerdings auf dem Standpunkt, dass einem guten Schutze der Rohroberfläche (Asphaltierung) die grösste Wichtigkeit beizumessen ist. Man begreift, dass die fortschreitende Zerstörung ihren Weg gehen wird, ohne dass die extra grosse Wandstärke des Rohres dem entgegen wirken könnte. Es treten eben nach Zerstörung des schützenden Ueberzuges vernichtende Einwirkungen mannigfacher Art ein. Die elektrischen Einwirkungen werden eine Verstärkung überall dort erfahren, wo elektrische Zentralen mit geerdetem Mittelleiter bestehen oder elektrische Strassenbahnen im Betriebe sind; denn wenn die metallische Oberfläche des Rohres freiliegt, werden die elektrischen Ströme sehr geneigt sein, von den ihnen zugewiesenen Wegen abzuirren, um den vorzüglich leitenden Wasserleitungsrohren zu folgen. Es empfiehlt sich deshalb, die Rohre, ebenso wie sonst alle Metallteile der Rohrschellen, Schieber und andere Armaturen, die in die Erde gebettet werden, namentlich aber die Rohrgewinde, auf das sorgfältigste mit einer den elektrischen Strom nicht leitenden Isoliermasse zu überziehen, als welche Theer, Pech oder andere gleichartige Substanzen sich bewähren. Mit günstigem Erfolge werden die Rohre in einen hölzernen Kandel gelegt und dieser dann mit Pech ausgegossen.

Wenn in dieser sorgfältigen Weise verfahren wird, dann werden die schmiedeeisernen Rohre für die Anschlüsse der Häuser an die Gas- und Wasserleitung sich auch weiterhin bewähren, und ihr grosser Vorzug der Unzerbrechlichkeit, den sie vor den gusseisernen Röhren voraushaben, darf auch in Zukunft unbedenklich ausgenutzt werden.

Ueber die Frage, wie weit Akkumulatoren entladen werden dürfen. Wenn es sich darum handelt, Batterien von verschiedener Spannung oder dieselbe Batterie bei verschiedener Leistung zu vergleichen, ist es oft schwierig, den Punkt zu bestimmen, bis zu dem entladen werden soll. Karl Hering empfiehlt deshalb in einer Veröffentlichung im American Institute of Electrical Engineers folgende elegante Lösung des Problems: anstatt bei konstantem Strom oder konstantem Widerstand zu entladen, will er die Leistung durch entsprechende Regulierung konstant halten. Sinkt die Spannung gegen Ende der Entladung schneller, so muss der Strom schneller vergrössert werden, was erst recht einen Spannungsabfall bedingt, der dann wieder eine Erhöhung der Stromstärke verlangt. Man erhält auf diese Weise sehr schnell einen bestimmten Punkt, an dem die Intensität des Stromes für die verlangte Leistung nicht mehr genügt. Es ist nur die Frage, wie sich der Akkumulator zu dieser Behandlung verhält und ob sein Ende nicht dadurch beschleunigt wird. (L'Industr. élect. 1902, Bd. 11, S. 184 u. Journ. Gasb. u. Wasservers.).

Was ist eine neue Erfindung? Wie Geheimer Regierungsrat H. Robolski, gegenwärtig Mitglied des Ministeriums des Innern, in seinem Handbuch der Theorie und Praxis des deutschen Patentrechts anführt, wurde infolge des Fehlens einer Definition des Wortes »Erfindung« die Lösung dieser Frage auch auf das Programm der uns Anlass der Revision des Patentgesetzes einberufenen Enquete des Jahres 1886 gebracht. In der Enquete ist auch von einigen Seiten nochmals unternommen worden, eine feste Begriffsbestimmung zu formulieren. Allein aber, wie Robolski weiter bemerkt, haben auch diese Versuche zu einem befriedigenden Ergebnis nicht geführt, sodass sich schliesslich die Mehrzahl der Sachverständigen dahin erklärte, dass eine richtige Definition nicht zu finden sei. Wir geben nachstehend einige dieser seitdem bekannt gewordenen unrichtigen Definitionen wieder unter Inneschaltung einer neuerdings gemachten voraussichtlich unumstösslichen Aeusserung, welche herauszufinden wir dem freundlichen Leser selbst überlassen. So äussern sich:

Geheimrat Professor Klostermann: Geisteserzeugnis, welches entweder in einem Gegenstand des Gebrauchs oder in einem neuen Hilfsmittel zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen besteht.

Geheimrat Professor Dambach: Schaffung und Hervorbringung eines neuen Gegenstandes oder Produktionsmittels zu materiellen Gebrauchszwecken.

Professor Kohler: Eine auf einer neuen Kombination der Naturkräfte ruhende Schöpfung des Menschengeistes zur Erreichung eines bestimmten Resultats.

Geheimrat Professor Reuleaux: Eine Einrichtung oder ein Erzeugnis auf gewerblichem Gebiete, welche bezüglich eines Stoffes oder eines Werkzeuges oder eines Verfahrens oder Zusammensetzung der zur technischen Wirkung vereinigten Teile von bestehenden Einrichtungen und Erzeugnissen durch weitergehende Wirkung abweicht.

Dr. R. Pauli vom Kaiserlichen Patentamt Berlin: Der richtige Gedanke zur Lösung eines technischen Problems auf einer unbekannten Weise, welche bei Kenntnis der Fachlitteratur eines besonderen Intellekts selbst seltens eines Fachmanns bedarf.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Kundt, August, weiland Professor an der Universität Berlin, **Vorlesungen über Experimentalphysik.** Herausgegeben von Karl Scheel. Mit dem Bildnis Kundt's, 534 Abbildungen und einer Spektraltafel. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, 1903. Preis geheftet 15 M., gebunden 17,50 M.

Mit Kundt ist einer der befähigsten Hochschullehrer der Universität Berlin leider allzu früh aus dem Leben geschieden. Besonders seine Vorlesungen waren viel besucht und die Art und Weise seines Vortrags und die Behandlung des Gegenstandes fesselte seine Schüler. Es ist deshalb ein verdienstvolles Unternehmen, — etwas spät zwar — aber doch in grosser Ausführlichkeit, die Vorlesungen dieses beliebten Lehrers gesammelt herauszugeben. Dieselben zeichnen sich durch äusserst klare Wiedergabe und Erklärung der Thatsachen aus; jedes unnötige Eingehen in Theorieen, jedes Abschweifen vom Gegenstande ist strengstens vermieden. Die von Kundt in der Vorlesung vorgeführten Experimente sind genau erläutert und beschrieben und die dazu benutzten Apparate durch Abbildungen wiedergegeben. Das Werk ist jedem Studierenden der Physik aufs Angelegentlichste zu empfehlen und wenn es auch die Macht des gesprochenen Wortes nicht zu ersetzen vermag, so überliefert es uns doch den Geist und die Materie der Kundt'schen Thätigkeit als Lehrer.

Benischke, Dr., Gustav, die Grundgesetze der Wechselstromtechnik, mit 113 eingedruckten Abbildungen, Braunschweig. Verlag und Druck von Friedrich Vieweg & Sohn, 1903. Preis geheftet 3,60 M., gebunden 4,20 M.

Das vorliegende Bändchen bildet das dritte Heft der von dem Verfasser herausgegebenen Elektrotechnik in Einzeldarstellungen, deren ersten beiden Hefte wir bereits früher besprochen haben. Es behandelt in eingehender und klarer Darstellung die Theorie und die mathematischen Grundlagen der Wechselstromtechnik. Bei der Schwierigkeit des Gegenstandes muss die leichtverständliche Art der Darstellung und die prägnante Behandlung des Stoffes rühmend hervorgehoben werden.

GESCHÄFTLICHES.

Unter der Firma **Kunheim & Co., Rheinau** führt laut uns zugegangenem Zirkular Herr Dr. Erich Kunheim in Berlin die von ihm erworbene bisherige Akt.-Ges. für chemische Industrie in Mannheim-Rheinau weiter. Die Herren B. Lessing und M. Pohn in Berlin, sowie C. F. Holland und Dr. Kohlstock in Rheinau sind zu Kollektivprokuristen bestellt worden.

Mainz. Verein für chemische Industrie. Der Abschluss für 1902 ergiebt einen Ueberschuss von 566 806 M. (i. V. 616 729 M.), wozu 116 000 M. (i. V. 110 000 M.) Vortrag kommen. Nach Abzug der statutenmässigen Abschreibungen von 126 008 M. (i. V. 119 280 M.) und nach weiteren Rückstellungen soll der Generalversammlung vorgeschlagen werden, 8 pCt. Dividende (wie im Vorjahre) zu verteilen bei einem Vortrag auf neue Rechnung von 120 000 M.

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. Gegenstand des neuen Unternehmens ist die Verfolgung der Fortschritte auf dem Gebiete der Elektrochemie und Chemie, sowie der Auffindung und Ausarbeitung elektrochemischer und chemischer Verfahren, deren Verwertung und der Handel mit chemischen Produkten. Das Stammkapital beträgt 75 000 M. Als Geschäftsführer ist Herr Dr. Paul Askenasy bestellt.

Frankfurt a. M. Die Chemische Fabrik Elektron-Griesheim errichtet auf ihrem Werke in Bitterfeld, Bez. Halle a. S., grosse Anlagen für den Schwefelkohlenstoff-Betrieb.

Aehim. Chemische Fabrik vorm. Rudolf Grevenberg & Co. in Hemelingen. Grundkapital ist um 100 000 M. erhöht und beträgt jetzt 225 000 M.

Elektrochemische Werke m. b. H., Bitterfeld und Rheinfelden. In den Generalversammlungen beider Gesellschaften wurden die Dividenden auf je 9 pCt. (gegen 10 pCt. im Vorjahr) festgesetzt. Die Rückstellungs- und Amortisationsfonds betragen nunmehr je 40 pCt. des Aktienkapitals.

Die Firma **Umbreit & Matthes, Leipzig-Plagwitz** sendet aus ihren neuesten Prospekt über ihre seit Jahren bewährten Cupron-Elemente, den wir der Beachtung unserer Leser bestens empfehlen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 12g. D. 11448. Ausführungsform chemischer Kontaktverfahren. O. Dieffenbach, Darmstadt.

Kl. 12h. M. 20548. Verfahren zur Behandlung von Holz zwecks Herstellung sehr poröser Behälter und Diaphragmen für Primär- und Sekundärbatterien, elektrolytische Apparate und dergl. Pascal Marino und Gay Murino, Paris.

Kl. 48a. L. 17430. Voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlagsgewichtes in elektrolytischen Bädern. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig.

Kl. 12h. P. 12894. Verfahren und Apparat zum Behandeln von Gasen, Gasgemischen, Dämpfen u. s. w. mittels des elektrischen Funkens. Harry Pauling, Brandau, Böhmen.

Kl. 21b. G. 17998. Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Masse von Sammlerelektroden bezw. der depolarisirenden Masse von Primärelementen. A. von Grätzel, Hannover.

Kl. 21b. P. 13991. Positive Polelektrode für galvanische Elemente. Dr. Heinrich Putz, Passau.

Kl. 12i. C. 10401. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Chloralkalien. H. Cuénod und Ch. Fournier gen. Mongin, Genf.

Kl. 21f. S. 15902. Bogenlichtkohle mit Metallsalzgehalt. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21b. E. 7423. Elektrischer Sammler mit unveränderlichem alkalischen Elektrolyten. Thomas Edison Llewellyn Park.

Kl. 21f. H. 27531. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden. Robert Hopfelt, Berlin.

Kl. 21h. E. 8815. Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordnetem band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen. Julius Elsner, Dortmund.

Kl. 21b. E. 7951. Verfahren zur Herstellung von aus Eisen bezw. Eisensauerstoffverbindungen bestehenden Elektroden für elektrische Sammler. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park.

Kl. 21f. H. 29719. Bogenlampenelektroden, Robert Hopfelt, Berlin.

Kl. 21f. S. 16287. Glühkorper für elektrische Glühlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 48a. C. 10171. Vorrichtung zum Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode bei dem galvanischen Plattieren von Blechen. Columbus Elektrizitäts-Ges. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 48a. L. 17846. Verfahren zur Vorbereitung von Metallgegenständen für die galvanoplastische Wiedergabe in heissen Elektrolyten. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig.

Kl. 48a. P. 12858 Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Gegenständen aus Eisen u. s. w. Dr. Heinrich Paweck, Wien.

Erteilungen.

Kl. 21f. 141759. Verfahren zur Herstellung der stromleitenden Verbindung zwischen Glühfäden und Zuleitung in elektrischen Glühlampen. Josef Plechati, Berlin, Pankow.

Kl. 21f. 141908. Einrichtung zur Herstellung des Kohlenniederschlages auf den Verbindungsstellen zwischen Glühfäden und ihren Zuleitungen. E. A. Krüger & Friedeberg, Berlin.

Kl. 21g. 141810. Verfahren zur Herstellung von Isolationsscheiben für Funkeninduktoren. Hans Boas, Berlin.

Kl. 12i. 142245. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen. Dr. Willy Bein, Berlin.

Kl. 21b. 142226. Galvanisches Element mit Regulierfüllvorrichtung. Gustav Rupprecht, und Emil Kuch, Nürnberg.

Kl. 21b. 142227. Nasses Gaselement. Union-Elektrizitäts-Ges., Berlin.

Kl. 40a. 142433. Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von Weissblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie. Cäsar Gustav Louis, London.

Gebrauchsmuster.

Anmeldungen.

Kl. 21f. 195405. Galvanische Batterie, bei welcher eine Glühbirne und eine Kontaktvorrichtung in die Batteriehülse eingebaut sind. Friedrich Eschenbach, Berlin.

Kl. 21f. 195465. Anschlusskörper, zum Anschrauben der Fassungen für die Hintereinanderschaltung von Osmiumlampen. Ernst Keller, München.

Kl. 21f. 195466. Anschlusskörper für hintereinander zu schaltende Osmiumlampen, welcher mittels Schraubenstöpsel in die Fassung einer Kohlenfadenglühlampe geschraubt wird. Ernst Keller, München.

Kl. 21f. 195467. Anschlusskörper für Osmiumlampen, welcher mittels Schraubenstöpsel in eine vorhandene, nach aufwärts gerichtete Fassung geschraubt wird. Ernst Keller, München.

Kl. 21f. 197023. Elektrode für elektrische Bogenlampen für Beleuchtungszwecke, mit eingebetteter Metallader. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21f. 197025. Elektrode für elektrische Bogenlampen für Beleuchtungszwecke, mit eingeschobener Metallader. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 3. Juni 1903.

ÜBER ALKALICARBIDE.

Von *Professor Henri Moissan.*

Zur selben Zeit, als wir uns mit dem Studium der Erdalkalien im elektrischen Ofen beschäftigten, verfolgten wir auch das Ziel, Alkalicarbide zu erhalten. Berthelot hatte durch Erhitzen von Kalium und Natrium in einer Atmosphäre von Acetylen gefunden, dass unter Entbindung freien Wasserstoffs Zwischenprodukte entstehen können, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Kalium enthalten. Ferner hat er die Existenz von Alkalicarbiden gezeigt.

Andererseits hatten wir schon vor langer Zeit bemerkt, dass beim Erhitzen von Natrium in einem Kohlenschiffchen das letztere vollkommen aufgelöst wurde, was auf die Existenz einer mehr oder weniger unbeständigen Verbindung schliessen liess, die sich bildete und die sich dann unter den Versuchsbedingungen wieder zersetzte. Ebenso bildet bei der erhöhten Temperatur des elektrischen Ofens ein Gemenge von Alkali und Kohle, mässig erhitzt, eine pulverige Masse, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, ein Alkali und eine geringe Acetylenentwicklung ergiebt. Unter diesen Bedingungen scheint sich wohl ein Carbid zu bilden; aber die Erfahrung ist zu ungenügend und die Bedingungen seiner Entstehung sind nicht hinreichend genug studiert, als dass es möglich sein sollte, einen bestimmten Schluss daraus zu ziehen.

Ich habe ausserdem zu beweisen vermocht, dass durch Einwirkung eines Stromes von gasförmigem Acetylen auf Metallammonium-Verbindungen man bald das reine, durchscheinende und krystallisierte Carbid, bald ein ammoniakalisches Derivat des acetylenischen Carbids erhält. Diese letzteren Verbindungen geben durch einfache Dissociation dann das Metallcarbid.

Als unsere ersten Studien über die Carbide genügend durchgearbeitet waren, haben wir das eingehende Studium der Frage der Alkalicarbide wieder aufgenommen, und es hat sich auf diesem Gebiete eine Erfahrung wiederholt, welche wir bereits ganz im Anfang mit dem Calcium gemacht hatten. Wir haben 1898 gezeigt, dass man beim Erhitzen eines Gemenges von metallischem Calcium mit möglichst reinem Russ (der frei ist von Feuchtigkeit und Gas) die Verbindung von Kohle und Calcium in Form einer durchscheinenden und geschmolzenen Masse erhält. Die bei dieser Reaktion entbundene Wärme reichte also hin, um das Calciumcarbid auf seinen Schmelzpunkt zu bringen. Früher haben wir auch gezeigt, dass das Calciumcarbid, wenn man es im elektrischen Ofen stark erhitzt, rasch in Graphit und Metalldampf dissociiert. Der Temperaturunterschied zwischen der Entstehungstemperatur und dem Anfang der

Dissociation ist aber sehr gross, sodass man sich die Leichtigkeit der Bildung des Calciumcarbids im elektrischen Ofen dadurch erklärt, dass man die Entstehung einer sehr grossen Anzahl von Calciumverbindungen annimmt.

Wir haben dann die direkte Verbindung des Metalls mit Kohlenstoff mit Hilfe jener beiden Alkalimetalle zu wiederholen versucht, welche infolge ihrer grossen Verwandtschaft an der Spitze ihrer Gruppe zu stehen scheinen, nämlich mit dem Caesium und dem Rubidium.

Wenn man einen Draht von Caesium oder Rubidium in absolut trockenen Russ bettet und das Ganze in einer luftleeren Röhre erhitzt, so erzielt man bei langsamer Erhöhung der Temperatur die Verbindung des Metalls mit dem Kohlenstoff. Man erkennt den Eintritt der Reaktion daran, dass der Russ im Momente der Vereinigung in der Röhre umhergeschleudert wird. Nach dem Abkühlen findet man in der That inmitten der Kohle eine kleine geschmolzene Masse, die, in Berührung mit Wasser gebracht, eine heftige Entwickelung von Acetylengas ergiebt, das leicht durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbiert werden kann. Es ist also unter obigen Bedingungen ein Carbid entstanden, aber dasselbe ist nicht rein. Die Verbindung des Metalls mit der Kohle war keine vollständige, weil ein Teil des Carbids sich infolge der bei der Reaktion entbundenen Wärme zersetzen musste.

Wir ersehen daraus, dass die Darstellung der Carbide des Rubidiums und Caesiums schwieriger sein wird, als die derjenigen des Calciums oder Lithiums. Diese beiden Carbide werden sich bei einer Temperatur zersetzen, die ihrer Entstehungstemperatur viel näher liegt, als dies bei den Carbiden der Erdalkalien der Fall ist.

Wir haben im übrigen diese neuen Carbide des Calciums und Rubidiums durch den früher beschriebenen Prozess erhalten. Zu diesem Zweck haben wir zunächst die Ammoniumverbindungen des Caesiums und Rubidiums dargestellt, zwei neue Verbindungen, welche sich mit Leichtigkeit durch Einwirkung flüssigen Ammoniaks auf das Metall bilden. So haben wir die acetylenischen Carbide $C_2Cs_2C_2H_2$ und $C_2Rb_2C_2H_2$ erhalten, welche, wie alle alkalischen Carbide, im übrigen keine ammoniakalischen Derivate bilden. Indem wir dann diese krystallisierten Verbindungen in einer luftleeren Röhre erhitzten und die Temperatur allmählich steigerten, gelang es uns, sie in Acetylen und Alkalicarbide zu zerlegen, deren Eigenschaften wir dann studierten.

Diese beiden neuen Carbide des Caesiums und des Rubidiums C_2Cs_2 und C_2Rb_2 vervollständigen unsere Kenntnis über die Reihe der Alkalicarbide. Ihr Bildungsprozess zeigt uns, dass ihre Darstellung schwieriger ist, als die des Calciumcarbids. Gleichwohl wird die Darstellung der Alcalicarbide und besonders die der Carbide des Natriums und Kaliums in dem Momente, wo sie durchgeführt sein wird, zu industrieller Anwendung führen. Die Verwirklichung dieser Darstellung wird es ermöglichen, Acetylen gleichzeitig mit Natron- und Kalihydrat darzustellen, also unter absolut neuen und wichtigen ökonomischen Bedingungen.

DIE ENTWICKELUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.*

I.

Die ersten Anfänge elektrochemischer Erkenntnis fallen zeitlich ungefähr mit dem Beginn der Entwickelung der eigentlichen Chemie zusammen. Bekanntlich können wir die letztere von dem Zeitpunkte an datieren, als Lavoisier durch Einführung der Wage eine wissenschaftliche Grundlage in das System chemischer Forschung brachte. Die Chemie und die Elektrochemie sind also ziemlich gleichaltrig.

Die Ursachen nun, warum sie sich so verschiedenartig entwickelten und warum die Chemie einen so mächtigen Aufschwung nahm, während die Elektrochemie immer noch gewissermassen am Beginne ihrer Entwickelung steht, sind bei einiger Kenntnis der Geschichte der exakten Wissenschaften leicht einzusehen. Die Chemie vermochte sich frei und in jeder Hinsicht unabhängig zu entwickeln, denn das hauptsächlichste Agens, das ihr zur Einleitung und Durchführung der Reaktionen zur Verfügung steht,

die Wärme, war in ihren verschiedenen Anwendungsformen schon von alters her bekannt, und wenn es auch mit der Zeit gelang, die vom Menschen zu erreichenden Temperaturgrade immer noch weiter zu steigern, so war doch bereits zu der Zeit, als Lavoisier seine unsterblichen Forschungen begann, ein so weiter Fortschritt in Bezug auf Erzeugung höherer Hitzegrade erreicht, dass von dieser Seite aus einer Entwickelung nach jeder Richtung hin nichts mehr im Wege stand. Anders hei der Elektrochemie! Ihre Entwickelung stand mit der Entwickelung der Elektrotechnik in engstem Zusammenhange. Nur in dem Masse, wie die letztere fortschritt, vermochte auch die Elektrochemie Fortschritte zu machen, und so sehen wir zwischen den Erfolgen der Elektrotechnik einerseits und denen der Elektrochemie und der mit ihr in so engem Zusammenhang stehenden Elektrothermie andrerseits die engsten Wechselbeziehungen entstehen. Bereits die einfachsten Kenntnisse über die Reihungselektrizität und den Galvanismus führen zu ebenso einfachen und grundlegenden Erkenntnissen elektrochemischer Natur; die fortschreitende Verstärkung des elektrischen Stromes durch den Aufhau grosser Volta'scher Säulen hringt auf elektrochemischem Gebiete die Zerlegung der Alkalien. Die Erkenntnis des elektrodynamoschen Prinzipes leitet den Beginn der Entwickelung der elektrochemischen Grossindustrie ein, und die durch weitere Fortschritte der Elektrotechnik möglich gewordene Erzeugung höchster Hitzegrade zeitigt die jüngsten hedeutenden Erfolge elektrochemischer und elektrothermischer Natur, wie sie uns in den klassischen Untersuchungen Moissan's entgegentreten.

Die Frage, oh weitere Fortschritte der Elektrotechnik uns auch auf elektrochemischem Gebiete zu weiterer Erkenntnis führen werden, lässt sich heute weder bejahen noch verneinen. Im Augenblicke scheint ein gewisser Stillstand eingetreten zu sein, der, um ein in jüngster Zeit auf physikalischem und elektrochemischem Gebiete so beliebt gewordenes Schlagwort zu variieren, dazu geeignet ist, einen Aushau in die Tiefe sowohl wie in die Breite[1]) zu ermöglichen. Ob und inwieweit sich die gegenwärtige Forschung hierhei auf dem richtigen Wege hefindet, das soll am Schlusse unserer Betrachtungen eingehend erörtert werden. Da ein vorurteilsfreies Eingehen auf diese Frage aher nur dann möglich sein wird, wenn wir sie auf Grund der geschichtlichen Entwickelung der Elektrochemie vornehmen und da, wie im Leben selbst, so auch hier, die Geschichte die beste Lehrmeisterin sein wird, so sei zunächst ein Ueherblick über die geschichtliche Entwickelung der Elektrochemie und über ihre Beziehungen zu den Fortschritten wissenschaftlicher Erkenntnis im allgemeinen und zum wirtschaftlichen Leben im hesonderen vorausgeschickt.

Wann und wo die ersten Beohachtungen elektrochemischer Natur gemacht wurden, lässt sich heute wohl kaum mehr feststellen. Sicherlich haben bereits manche Völker des Altertums einzelne Kenntnisse besessen, die, streng genommen, als elektrochemische angesprochen werden müssen. So z. B. war es zweifelsohne bekannt, dass eiserne in Kupferlösung gelegte Gegenstände sich mit einer Kupferschicht überzogen. Die Schriften der Alchimisten enthalten eine Fülle von Beohachtungen ähnlicher Natur und diese Beobachtungen dürfen uns nicht Wunder nehmen, spielten doch die Vitriole eine grosse Rolle bei der alchimistischen Tätigkeit. Inwieweit hei der Vornahme von Experimenten, welche zu derartigen Beobachtungen führten, unhewusst schwache elektrische Ströme erzeugt oder galvanische Elemente hergestellt wurden, wäre eine Aufgabe, die der weiteren Erforschung noch bedarf.

Bereits vor der Entdeckung des Galvanismus waren einige Versuche bekannt, die auf der Verwendung der Reihungselektrizität beruhten und die wir als elektrochemische hetrachten müssen. Es sei in dieser Hinsicht nur an den bekannten Versuch mit der sogenannten von Volta 1776 erfundenen elektrischen Pistole erinnert, hei der durch das Durchschlagenlassen des mittelst einer Elektrisiermaschine oder einer Leydener Flasche erzeugten elektrischen Funkens durch eine Pulverladung diese zur Explosion gehracht wurde. Hier wurde also in ähnlicher Weise durch einen elektrischen Lichtbogen im kleinen ein chemischer Prozess eingeleitet, wie dies ja auch heutzutage noch hei den verschiedenartigsten elektrochemischen resp. elektrothermischen Prozessen in grösserem Massstabe geschieht. Auch die Versuche, Naphtha, Alkohol u. s. w. durch elektrische Schläge zu entzünden u. s. w., gehören, streng genommen, hierher.

Die erste uns hekannte deutlich beschriehene Beobachtung elektrochemischer Natur fällt, wie wir hereits erwähnten, mit dem Beginn der exakten chemischen Forschung

---

[1]) S. u. a. Ostwald, Elektrochemie; Leipzig 1896, S. 45. Haber, Zeitschrift für Elektrochemie, 1903. 16, 291. König, Beiblätter zu den Annalen der Physik. 1903. 5, 502 u. s. f.

zeitlich zusammen. Sie rührt von niemand Geringerem als Priestly her. Aus der Art und Weise der Beschreibung seines Versuches aber geht hervor, dass vor ihm bereits Andere ähnliche Versuche angestellt haben. Priestly[3]) berichtet:

»Ich stellte aus keiner andern Absicht Versuche mit der Elektrizität an, als um etwas zu bestimmen, was man schon sehr oft versucht, aber meines Wissens niemals gänzlich erreicht hatte. Ich wollte nemlich die blaue Farbe eines flüssigen Wassers, das mit einem vegetabilischen Safte gefärbt war, roth färben.«

»Ich nahm daher eine gläserne Röhre, die ongefähr $^{1}/_{10}$ eines Zolles im Durchmesser hatte (16. Fig. 19). An das andere Ende küttete ich ein Stück Drath b, worauf ich eine metallene Kugel steckte. Den untersten Theil von a an füllte ich mit Wasser, das ich mit Lackmus, oder mit Orseilleblau, oder vielmehr purpurn färbte. Man kann diese Röhre sehr leicht vermittelst einer Luftpumpe füllen, wenn man das Rohr in ein Gefäss mit gefärbtem Wasser setzt.«

»Nachdem ich nun alles so zubereitet hatte, und ohngefähr eine Minute lang elektrische Funken zwischen den Draht b und das gefärbte Wasser bey a hatte schlagen lassen; so fieng der obere Theil desselben an, roth durchzuscheinen, und in zwo Minuten darauf hatte er sich vollkommen gefärbt. Der rothe Theil aber, der ohngefähr $^{1}/_{4}$ Zoll betrug, vermischte sich nicht gänzlich mit der übrigen Wassersäule. Ich bemerke hierbey noch, dass, wenn ich unter dem Schlagen des Funkens das Rohr schief hielt, die Röthe sich zweymal weiter bey dem tiefern Theile, als bei dem höhern erstreckte.«

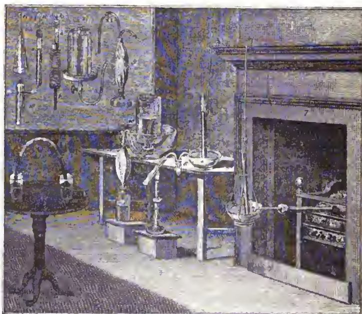


Fig. 19. Aus »Priestleys, Experiments« and observations.

»Allein, unter allen diesen Beobachtungen war wohl diese die allerwichtigste, aber auch die allerunerwartetste, dass die Flüssigkeit in eben dem Verhältnisse, wie sie roth zu werden anfieng, dem Drathe näher kam, so dass der Raum der Luft, in der der Funken geschlagen hatte, vermindert wurde; und zwar betrug diese Verminderung, wie ich endlich noch fand, ohngefähr $^{1}/_{5}$ des ganzen Raums. Auch fortgesetztes Elektrisiren brachte keine merkliche Würkung weiter hervor.«

»Um nun zu bestimmen, ob die Ursache

[3]) Experiments and observations on various kinds of air, Manchester 1775. Deutsche Ausgabe. Wien und Leipzig, bei Rudolf Gräffer, 1778. Erster Teil. S. 178.

der veränderten Farbe in der Luft oder in der elektrischen Materie enthalten wäre, so dehnte ich die Luft, welche in der Röhre vermindert worden war, vermittelst einer Luftpumpe so aus, dass sie alles blaue Wasser heraustrieb, und liess an ihrer Stelle neues wiederum hinein. Nun brachte aber die Elektricität weiter keine merkliche Würkung, weder in der Luft, noch in der Flüssigkeit hervor; so dass man augenscheinlich sehen konnte, dass die elektrische Materie die Luft zersetzt, und daraus etwas einer Säure ähnliches niedergeschlagen habe.«

»Um ferner zu bestimmen, ob der Drath etwas zu dieser Würkung beygetragen habe, nahm ich Dräther von verschiedenen Metallen, Eisen, Kupfer, Messing und Silber. Allein bey ihnen war der Erfolg der nemliche.«

»Dieses erfolgte auch, wenn ich den elektrischen Funken ganz und gar ohne Drath, vermöge einer gebogenen Glasröhre auf folgende Art schlagen liess. Ich setzte einen jeden Schenkel der Röhre (19. Fig. 19.) in ein Gefäss mit Quecksilber, das ich unter der Luftpumpe zu der Höhe a, a, in einem jeden Schenkel a und b so lange steigen liess, bis der Raum in jedem Schenkel a und b mit dem blauen Wasser, und der Raum zwischen b und b mit gemeiner Luft angefüllt war. Nach dieser Vorbereitung liess ich den elektrischen Funken von einem Schenkel bis zum andern überschlagen, so dass er von der Flüssigkeit in dem einen Schenkel der Röhre bis zur Flüssigkeit in dem andern durch den mit der Luft angefüllten Raum schlug. Es wurde hierauf das Wasser in beyden Schenkeln roth, und der mit Luft angefüllte Raum zwischen beyden wurde, wie vorher, kleiner.«

Der eben geschilderte Versuch Priestley's erregte in der damaligen wissenschaftlichen Welt ebenso wie seine übrigen Untersuchungen über die Natur der Luft bedeutendes Aufsehen und die hervorragendsten Forscher prüften denselben nach. Bei Gelegenheit einer solchen Nachprüfung wurden durch Cavendish die Ursachen, die den von Priestly beobachteten Erscheinungen zu Grunde lagen, wissenschaftlich richtig erkannt, indem er nachwies, dass unter dem Einfluss des elektrischen Funkens aus Stickgas und Sauerstoffgas Salpetersäure entstehe.

Auch von Berthollet rührt eine aus dem Jahre 1785 datierende Beobachtung her, die des Interesses nicht entbehrt. Beim Durchschlagenlassen elektrischer Funken durch Ammoniakgas hatte man bemerkt, dass eine unerklärliche Raumvergrösserung entstehe. Berthollet bewies, dass der elektrische Funken hierbei eine Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandteile hervorbringe.

Die wichtigste unter allen Entdeckungen jedoch, die die Elektrochemie der Periode vor der Entdeckung des Galvanismus verdankt, ist die Erkenntnis von der Zerlegbarkeit des Wassers durch die Elektrizität. Die grundlegenden Untersuchungen zu diesem Erfolg rühren eigentlich von Lavoisier und Laplace her (1781). Ihre Untersuchungen, welche infolge der Stürme der Revolution zuerst teilweise übersehen wurden und erst später wieder durch das Verdienst Biot's die ihnen gebührende Beachtung fanden, betrafen das Verhalten verschiedener Metalle beim Auflösen in verdünnten Säuren. Es gelang ihnen anlässlich dieser Untersuchungen, als sie sie im Jahre 1782 in Gegenwart Volta's wiederholten, mit Hilfe des Volta'schen Kondensators den Nachweis des Entstehens von Elektrizität zu führen. Diese Erscheinung wurde, wie bereits erwähnt, wenig beachtet, und erst nach der Entdeckung des Galvanismus und nachdem die Wogen der Revolution sich geglättet hatten, wurde man wieder auf sie aufmerksam. Die soeben geschilderten Versuche, welche Lavoisier vorgenommen hatte, um die Theorie der Bildung des Wassers aufzuklären, hatten befruchtend auf die Tätigkeit anderer Chemiker gewirkt und deren Bestrebungen in gewisser Hinsicht beeinflusst. Zu diesen gehören die beiden holländischen Chemiker Deimann und Paets van Troostwyk. Sie erkannten (1789), dass die Versuche Lavoisier's noch keine genügende Erklärung für die Art und Weise der Bildung des Wassers abgaben, und bei weiteren Bemühungen, jene Versuche zu vervollständigen, gelang ihnen zuerst eines der wichtigsten elektrochemischen Experimente, nämlich die Zerlegung des Wassers in seine Bestandteile mit Hilfe des elektrischen Stromes. Dass es der elektrische Strom selbst sei, der diese Zerlegung herbeiführe, darüber wurden sie sich freilich auch nicht klar. Sie schrieben vielmehr die ganzen beobachteten Erscheinungen dem Einflusse des Lichtes, das der elektrische Funken ausstrahle, zu. Einige Jahre vorher hatte nämlich Berthollet beobachtet, dass Salpetersäure im Lichte Sauerstoff abgebe, und es lag somit der eben geschilderte Trugschlus, hier eine Lichtwirkung des elektrischen Funkens zu erblicken, sehr nahe.

Alle die in vorstehenden Zeilen geschilderten Versuche fallen, wie wir bereits erwähnten, in die Zeit vor der Entdeckung des Galvanismus. Das Jahr 1790, in welchem

Galvani den Anstoss zu einer neuen Entwicklungsperiode im Leben der Wissenschaft, der Technik und damit auch der Menschheit gab, musste auch auf die weitere Entwicklung der Elektrochemie von entscheidendem Einfluss werden. An dieser Entwicklung hat Galvani selbst weiter keinen Anteil genommen — er war sich ganz im Gegenteil überhaupt in keiner Weise bewusst, dass den von ihm beobachteten Erscheinungen irgend ein chemischer Vorgang zu Grunde liegen könne. Auch Volta, der die Versuche Galvani's weiter fortsetzte und durch die Konstruktion der nach ihm benannten Säule den Anstoss zur Entwicklung unserer heutigen Industrie der galvanischen Elemente und Akkumulatoren gab, erblickte in den bei seiner Säule auftretenden Erscheinungen noch nichts von chemischen Ursachen.

Noch in demselben Jahre jedoch (1800), in dem er seine Säule konstruiert hatte, wurde dieselbe zum ersten Mal in den Dienst der Elektrochemie gestellt. Der englische Forscher Nicholson, Besitzer einer weltberühmten Erziehungsanstalt in London und Herausgeber des »Journal of natural philosophy, chemistry and the arts«, hatte im Vereine mit dem Physiker Carlisle Versuche mit der Volta-schen Säule angestellt[3]). Ihre erste, durch Zufall herbeigefürte Beobachtung ist weiter unten beschrieben (s. S. 54 u. 55). Dieselbe führte sie bald zu zielbewussten Versuchen. Am 2. Mai 1800 schlossen sie in eine mit Korkstöpseln versehene Röhre Wasser ein, durch das sie den elektrischen Strom hindurchleiteten. Es entstand sofort ein Strom feiner Luftblasen, den sie richtig als Wasserstoff erkannten. Zugleich bemerkten sie aber, dass an beiden Polen eine Gasansammlung eintrat und zwar an dem einen Wasserstoff und an dem anderen Sauerstoff. Diese Entdeckung überraschte sie im ersten Momente sehr, sie sprachen jedoch damals bereits den richtigen Grundsatz aus, dass hier ein allgemeines Gesetz der Wirkung der Elektrizität bei chemischen Vorgängen vorzuliegen scheint.

Die Untersuchungen wurden bald weiter verfolgt. Zunächst erkannten Nicholson und Carlisle selbst, dass bei Verwendung von Lakmustinktur zu dem vorstehend geschilderten Experiment eine Rotfärbung desselben am Zuleitungsdrahte des positiven Poles eintrete, gerade als ob eine Säure entstanden sei. Cruikshank[4]) bestätigte zunächst die Beobachtungen von Nicholson und Carlisle und dehnte sie noch auf eine Anzahl weiterer Pflanzenfarben aus. Ebenso erkannte er richtig, dass die Umgebung des negativen Drahtes alkalische Reaktion zeigte. Cruikshank war auch der erste, der quantitative Messungen in Bezug auf die Menge der entstandenen Gase anstellte. Diese Messungen waren jedoch sehr ungenau und führten zu vollkommen falschen Resultaten. Bessere Erfolge hatte Simon[5]), Professor in Berlin, der sich gleich anderen Forschern jener Zeit (Davy, Volta, Ritter, Berzelius, Hisinger u. A.) mit Untersuchungen über die Wasserzerlegung befasste. Mit Hülfe eines zweieinhalb Monate lang fortgesetzten Dauerversuches gelang es ihm, so viel Gas aus zersetztem Wasser anzusammeln, dass er genaue Messungen vornehmen konnte. Während dieses Dauerversuches hat er denselben ununterbrochen durch Messungen resp. Wagungen kontrolliert. Das Resultat war eine ziemlich genaue Bestimmung der bei der Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom entstehenden Gasmenge.

Nach den bahnbrechenden Versuchen Cruikshank's und den quantitativen Messungen Simon's erhob sich ein lebhafter Streit unter den verschiedenen Gelehrten der damaligen Zeit über die Art der entstehenden Gase, über die Richtigkeit der Methoden, über die quantitativen Verhältnisse usw. usw. Dieser Streit nahm die lebhaftesten Dimensionen an und führte zu mancherlei höchst sonderbaren Veröffentlichungen, unter denen wir nur diejenigen des Bologneser Gelehrten Francesco Pacchiani hervorheben wollen, die von Brugnatelli in Pavia bestätigt, bald aber von Ritter auf ihr richtiges Mass zurückgeführt wurden. Der letztere hat sich überhaupt grosse Verdienste um die Begründung der wissenschaftlichen Elektrochemie und um die Vervollkommnung elektrochemischer Forschungsmethoden erworben. Er hat bereits darauf hingewiesen, dass »das System der Elektrizität zugleich das System der Chemie und umgekehrt werden wird« (1798), eine von weitblickendem Geiste und richtiger Auffassung zeugende Behauptung, die sich in der Folgezeit vollinhaltlich bestätigen sollte. Es ist auch zweifellos, dass die sogleich zu besprechenden grundlegenden Experimente Davy's in gewissem Sinne von den Untersuchungen Ritter's inspiriert wurden. Ehe wir jedoch zu diesen Unter-

[3]) Journal of natural philosophy, chemistry and the arts. 1800. IV. Juliheft. 179. Gilberts Annalen 1800. VI. 346.

[4]) Loc. cit. IV. 187. Annalen 1800. VI. 360.

[5]) Gilberts Annalen 1802. X. 282.

suchungen Davy's übergehen, sei noch eines Versuches erwähnt, der zwar in eine etwas spätere Zeit fällt, der jedoch in gewissem Sinne einen Abschluss für alle die Versuche und Untersuchungen darstellt, die über die Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom angestellt wurden. Dieser Versuch bedeutet zugleich die erste Verwendung derartiger Wasser-Zersetzungen für technische Zwecke, freilich in ganz anderem Sinne, als dies heute der Fall ist. Die Versuche, welche wir meinen, rühren von Samuel Thomas Sömmering her und betreffen nichts Geringeres als die Konstruktion des ersten Telegraphen, eine Konstruktion die sich auf elektrochemischen Prinzipien, und zwar auf der Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom, aufbaut. Der Apparat, den Sömmering zu seinen Versuchen benutzte, ist Eigentum der Nachkommen Sömmering's und befindet sich in der Sammlung des physikalischen Vereins in Frankfurt a. M.; eine im Reichspostmuseum zu Berlin aufgestellte Kopie desselben ist zweifellos eines der interessantesten Objekte der Abteilung für elektrische Telegraphie. Dieser Apparat wurde von Sömmering im Jahre 1809 konstruiert. Er besteht aus einer Volta-schen Säule, die den Strom liefert, und zwei Gestellen, deren jedes 25 goldne Spitzen oder Stifte enthält, die den Buchstaben des Alphabets entsprechen; die Stifte des einen Apparates (des Empfängers) befinden sich in einem mit Wasser gefüllten Gefässe und sind durch Drahtleitungen mit den entsprechenden Stiften des Gebeapparates verbunden. Die letzteren sind so eingerichtet, dass sie jeder einzeln mit der Volta'schen Säule in Kontakt gesetzt werden können. Sobald dieser Kontakt hergestellt ist, findet

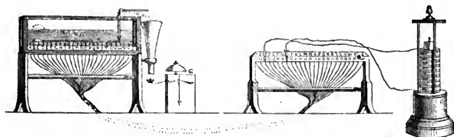


Fig. 20. Sömmerings elektrochemischer Telegraphenapparat. Nach dem Originalmodell.

an dem entsprechenden Stifte des Empfängers eine Gasentwickelung statt, an der der das Telegramm Aufnehmende erkennen kann, welcher Buchstabe gemeint ist. Die Reihenfolge der Gasentwickelung giebt das Telegramm. Dies ist in ihren hauptsächlichsten Grundzügen die Einrichtung. Das Eingehen auf nähere Details würde zu weit führen, es sei deshalb vermieden; nur das eine sei noch erwähnt, dass am Empfangs-Apparat zugleich eine Weckvorrichtung angebracht ist, die von selbst die Aufmerksamkeit erregen soll, sobald ein Telegramm aufgegeben wird. Dieselbe besteht aus einem im Wasser angebrachten horizontal liegenden doppelarmigen Hebel, an dessem einem Ende ein Löffel angebracht ist, der seine Höhlung nach unten kehrt, und in der sich die Gasblasen ansammeln. Durch den Druck des Gases wird dieser Löffel nach einer Weile emporgehoben. Infolgedessen verändert der andere Hebelarm seine Stellung und lässt ein auf ihn lose aufgestecktes Metallkügelchen herabgleiten, welches auf einen an einem Sperrhaken befestigten Schale fällt und dadurch die Auslösung eines Läutewerkes bewirkt.

Wenden wir uns nun den Untersuchungen Humphry Davy's zu, so sei vorausgeschickt, dass dieselben ebenfalls von Versuchen über die chemische Zerlegbarkeit des Wassers durch den elektrischen Strom ihren Ausgang nahmen. Die Art und Weise, in der zu jenen Zeiten gearbeitet wurde, brachte es mit sich, dass man eigentlich nie dazu kam, wirklich chemisch reines Wasser zu zersetzen, und die Verunreinigungen des Wassers einerseits, die Beschaffenheit der verwendeten Gefässe andererseits hatten zur Folge, dass man lange Zeit glaubte, bei der Zersetzung des Wassers entständen teils saure, teils alkalische Produkte. Fast alle Forscher waren diesem Irrtume unterworfen, bis es Davy im Jahre 1806 gelang, ihn in eleganter und unzweifelhafter Weise bis in seine kleinsten Details aufzuklären. Zwar

schreibt Berzelius[6]), dass bereits Simon bewiesen und er durch seine Versuche mit Hisinger 1803 bestätigt habe, »dass aus reinem Wasser weder Säure noch Alkali, sondern bloss Sauer- und Wasserstoffgas erhalten werde«. Diese Angabe ist in der Weise zu verstehen, dass Davy seine bereits 1800 begonnenen Versuche, die aber nur die Wasserzersetzung im allgemeinen betrafen, schon 1801 Bekannten mitteilte, und sie erst 1806, endgiltig abgeschlossen, erweitert veröffentlichte, während Simon's, dem zweifellos die Priorität vor Davy gebührt, Versuche 1801 bereits publiziert wurden[7]). Die von Berzelius citierte Abhandlung aus dem Jahre 1803 aber enthält die angeführte Thatsache nirgends präcise ausgesprochen; es wird vielmehr lediglich in einer Fussnote[8]) erwähnt, dass Hisinger einen Versuch angestellt habe, der beweist, dass die entstehenden Produkte aus Verunreinigungen resultieren. Erst später äussert Berzelius, dass er an diesen Versuchen selbst teilgenommen[9]). Berzelius ist überhaupt gerade in Bezug auf historische Angaben oft sehr unzuverlässig[10]). Die Art und Weise, wie Berzelius von Davy's Versuchen spricht, ist überhaupt an dieser Stelle etwas gefärbt; er sagt: Davy wiederholte vier Jahre später diese (i. e. Berzelius' und Hisinger's) Versuche mit grösseren Apparaten[11]). Davy aber bewies, dass die Säuren und Alkalien, die man bei der Wasserzerlegung stets bemerkt hatte, nur dann auftreten können, wenn sie in Form von Salzen oder auch in freiem Zustande bereits in den verwendeten Gefässen vorhanden waren. Durch Verwendung von Gefässen aus solchen Stoffen, die durch Wasser nicht angegriffen wurden, nämlich von Bechern aus Gold und Platin, wies er nach, dass bei der Zerlegung von Wasser durch den elektrischen Strom nur reiner Wasserstoff und Sauerstoff entstehe, und dass das Auftreteu von Alkalien resp. von Säuren, an den Polen vollkommen wegfalle. Andererseits bewies er, dass man aus Gefässen, die gegen Wasser nicht vollkommen indifferent waren, beliebige Stoffe abzuscheiden vermöge. So gelang es ihm, aus gläsernen Gefässen Alkali zu erhalten. Andere Gefässe aus Marmor, Serpentin, Lava, Achat und Basalt lieferten die verschiedenartigsten Säuren und Alkalien als Produkte der Wasserzersetzung. Auch die Gefässe aus Gold und Platin gaben manchmal Spuren von Alkali oder von Säure, aber Davy erkannte sofort richtig, dass diese von dem in der Luft enthaltenen atmosphärischen Stickstoff herrührten, und bewies die Richtigkeit seiner Folgerungen an verschiedenen Experimenten.

Vom Jahre 1805 an tauchen auch elektrochemische Theorieen in grösserer Menge auf, die jedoch auf die Entwicklung der Wissenschaft selbst zunächst ohne einschneidenden Einfluss waren. Derartige Theorieen rühren her von Grotthuss, Davy, Wollaston, Schweigger, dem Erfinder des Multiplikators und — last, not least — von Berzelius. Wir können diese Theorien um so mehr umgehen, als sie, wie bereits erwähnt, einen wesentlichen Einfluss auf die Weiterentwicklung elektrochemischer Thatsachen kaum ausübten. Ein derartiger Einfluss beginnt erst durch die später zu besprechende Theorie Faraday's. Es sei deshalb nur erwähnt, dass Grotthuss im Jahre 1805 eine von guter Beobachtung zeugende Erklärung dafür gab, weshalb die durch den elektrischen Strom ausgeschiedenen Bestandteile sich an den Polen ansammelten. Auch Schweigger stellte eine sogenannte »krystallelektrische Theorie« auf, die niemals Bedeutung erlangte, die aber doch deshalb erwähnenswert ist, weil er in derselben bereits an den kleinsten Teilen der Körper Pole annahm, und weil er auf die Beziehungen zwischen diesen Polen und der freien Elektrizität hinwies.

Es hat aber wenig Interesse, alle diese Theorien ausführlicher zu behandeln. Welcher Art die elektrochemischen Theorien dieser Epoche waren, das charakterisiert Whewell mit den Worten[12]): »Man könnte die Spekulation in jener Zeit über diesen Gegenstand in drei verschiedene Zweige teilen: in die Theorie der Volta'schen Säule, in die der elektrischen Zersetzung und endlich in die der Identität der chemischen und elektrischen Kräfte, von denen die letzte eigentlich jene zwei vorhergehenden als in sich enthaltend betrachtet werden kann.«

[6]) Berzelins, Lehrbuch der Chemie. Aus dem Schwedischen übersetzt von Blöde und Palmstedt. Dresden. 1823. I. 117.

[7]) Gilberts Annalen 1801. VIII. 41 und 492. IX. 386.

[8]) Afhandling on Galvanismen. S. 79. Söderbaum, Berzelius, Leipzig 1899. S. 35.

[9]) Lärbok i Kemien. I. 2. Aufl. S. 122 (1817). Södermann, Berzelins, Leipzig 1899. S. 35. Vergleiche hierzu noch: Neues allgemeines Journal der Chemie. 1803. I. 115. Gilberts Annalen 1807. XXVII. 270.

[10]) Man vergleiche z. B. die Verwechselung von Wenzel und Richter in der Geschichte der Entwicklung der Lehre von den chemischen Proportionen (Lehrbuch, übersetzt von Wöhler. Dresden 1827. III. I. 27.) usw.

[11]) Berzelius, Lehrbuch. 1823. I. 117.

[12]) Whewell, Geschichte der induktiven Wissenschaften, nach dem Englischen von J. J. von Littrow, Stuttgart 1884, III. Teil, S. 188.

Die Theorie, die vor dem Auftauchen der Berzelius'schen (1819) den meisten Anklang bei den Fach- und Zeitgenossen fand, und die selbst durch diejenige von Berzelius in ihrem Ansehen nicht wesentlich erschüttert werden konnte, war die Davy'sche. Von ihr giebt Dumas[13]) eine charakteristische Darstellung mit den Worten:

»Diese (Davy's) Vorstellungen können nicht richtig sein; allein sie sind schön und besitzen etwas Erhabenes; man kann sich nicht enthalten, sie zu bewundern. Sie bilden ein vortreffliches und vollständiges System, welches sich ebensowohl allgemeinen Begriffen als Einzelheiten anpasst ... Achtung gebührt dem System, welches solche Resultate hervorgebracht, und Ruhm dem Manne, welcher es erschaffen hat und davon so schöne Anwendungen zu machen verstand.«

Wenden wir uns nun wieder den Fortschritten der praktischen Elektrochemie zu! Davy, von dem ein zeitgenössischer Autor beim Erscheinen seiner ersten Arbeiten wohlwollend bemerkt, »dass er auf allen Gebieten der Physik gut beschlagen sei«[14]), führte bald durch weitere Versuche von einschneidendster Bedeutung ein neues Stadium in der Entwicklung der Elektrochemie herbei.

Diese Versuche betrafen die Zerlegung der Alkalien durch den elektrischen Strom und die Isolierung der Alkalimetalle aus denselben. In den »Bakerian Lectures« vom 12. und 19. November 1807 machte er der Royal Society in London die erste Mitteilung von dieser wichtigen Entdeckung, die dann in einer Abhandlung im ersten Heft der Publikationen der Gesellschaft im Jahre 1808 im Druck erschien[15]).

Davy operierte bei diesen Versuchen, die zur Entdeckung der Alkalien führten, mit einem grossen Trogapparat von 250 Plattenpaaren. Er hatte vorher richtig erkannt, dass reines und vollkommen trockenes Kali ein Nichtleiter der Elektrizität sei und dass es bereits durch Zutritt ganz geringer Mengen von Feuchtigkeit leitend werde. Aus diesem Grunde liess er das Kali, welches zu seinen Versuchen diente, zunächst einige Sekunden lang unter dem Zutritt der Luft liegen, wodurch es an der Oberfläche leitend wurde. Dann legte er es auf eine isolierte Platinscheibe, die mit dem negativen Pole seiner Batterie verbunden war, und stellte durch Berührung der Oberfläche des Kalis mit dem positiven Drahte den Stromschluss her. Das Kali begann im Momente des Stromschlusses zu schmelzen und zwar zunächst an den beiden Punkten des Stromeintrittes und des Stromaustrittes. Davy beschreibt die durch die Elektrolyse hervorgebrachten Erscheinungen in sehr exakter und ausführlicher Weise: An der Stelle des positiven Pols bemerkte er ein starkes Aufschäumen, an der des negativen hingegen sah er kleine Kügelchen entstehen, die in ihrem Aussehen an das Quecksilber erinnerten und die zum Teil sofort im Entstehungsmomente verbrannten, wobei eine lebhafte Flamme und explosionsartige Erscheinungen auftraten, während sie zum anderen Teil sich an ihrer Oberfläche mit einer weissen Schicht überzogen.

Weitere Versuche führten Davy zu der Ueberzeugung, dass diese Kügelchen in der That die Basis des Kalis darstellten. Da es im ersten Moment den Anschein hatte, als ob für ihre Entstehung das Vorhandensein der Unterlage aus Platin von massgebendem Einfluss sei, so wiederholte er bald darauf die Versuche unter Verwendung der verschiedenartigsten anderen Metalle, wobei er jedoch stets dasselbe Resultat erzielte.

Davy, der, wie wir sogleich sehen werden, durch die Entdeckung des elektrischen Lichtbogens der Begründer unserer heutigen Elektrolyse auf feuerflüssigem Wege wurde, war in der That gleichzeitig der erste, der auch die Elektrolyse des Kaliums aus geschmolzenen Elektrolyten durchführte. Die Versuchsanordnung war hierbei die folgende: Er schmolz eine Portion Kali in eine Glasröhre ein, die mit ebenfalls eingeschmolzenen Zuleitungsdrähten aus Platin versehen war und erhitzte während des Durchganges des Stromes das Kali mit Hilfe einer Lampe zum Schmelzen. Er erhielt hierbei wieder die von ihm richtig als Basis des Kali erkannten Kügelchen, konnte jedoch den Versuch nicht lange fortsetzen, da das Glas der Röhre angegriffen wurde und das Hindurchdringen des Elektrolyten dem Experimente ein vorzeitiges Ende bereitete.

An die Elektrolyse des Kalis schloss sich die des Natrons an, wobei zum ersten Male das Natrium isoliert wurde, dessen Eigenschaften Davy beschreibt. Die Wichtigkeit und der Wert dieser Entdeckung werden durch die Theorie, die Davy des Weiteren an sie knüpft, in keiner Weise beeinträchtigt.

Bei seinen Versuchen arbeitete Davy zuerst mit Volta'schen Säulen und später mit Volta'schen Trogapparaten. Eine Stromquelle der letzteren Art von riesigen Dimensionen, welche im Jahre 1810 der Royal

13) Dumas, Die Philosophie der Chemie, Deutsch von Rammelsberg. 1839, S. 333.

14) Sue, Histoire du Galvanisme, Paris, 1802, I, 330.

15) Philos. Transactions, 1808, S. 1.

Institution in London von Freunden und Gönnern zum Geschenk gemacht und im gleichen Jahre von Davy zum ersten Mal in Thätigkeit gesetzt wurde, sollte die Veranlassung zu einer für die Weiterentwicklung der Elektrochemie höchst bedeutsamen Entdeckung werden. Mit dieser Batterie von 2000 Plattenpaaren[16]) entdeckte Davy das wichtigste Agens für alle elektrochemischen Prozesse mit feurigflüssigen Elektrolyten und die auf dieselben sich gründende bedeutende Industrie, den elektrischen Lichtbogen. Nachdem er bereits vorher in Wiederholung der Versuche von Simon, Pfaff und van Marum Eisendrähte zum Schmelzen gebracht hatte, machte er im Jahre 1812 unter Verwendung seiner grossen Batterie die bedeutsame Entdeckung des elektrischen Bogenlichts, die er folgendermassen beschreibt[17]): »Bringt man kleine mit der Kette verbundene Holzkohlenstückchen auf $^1/_{38}$ oder $^1/_{40}$ Zoll einander nahe, so entsteht ein glänzender Funke, und die Kohlenstückchen erhitzen sich bis über die Hälfte zur Weissglut. Wenn man hierauf die Kohlenspitzen von einander entfernt, so entsteht durch die erhitzte Luft zwischen denselben eine konstante Entladung bis auf eine Entfernung von wenigstens vier Zoll in Form eines blendend hellen nach oben gebogenen breiten Lichtbogens von konischer Form. Jedwede in den Bogen gebrachte Substanz wird sofort glühend; Platina schmilzt darin so schnell wie Wachs in einer gewöhnlichen Kerzenflamme; Quarz, Saphir, Magnesia und Kalk werden flüssig; Diamantsplitter und Stückchen von Holzkohle und Graphit verschwanden schnellstens und schienen sich zu verflüchtigen.«

Die Versuche Davy's über den Lichtbogen erregten nicht sogleich das Aufsehen, das sie verdienten, ja, man stand ihnen infolge der damals geltenden Wärmetheorie sogar noch lange Zeit hindurch ziemlich verständnislos gegenüber. Noch im Jahre 1824 äussert sich Biot[18]) dahin, dass es sehr schwer sei, sich von der Entstehungsart der Lichtbogen irgend eine Vorstellung zu machen.

Auch Davy setzte seine Versuche über den Lichtbogen nur in rein physikalischem Sinne weiter fort und machte hierbei unter anderem die Entdeckung, dass derselbe durch die Pole eines starken Magneten angezogen und abgestossen wird, sowie, dass man ihn in rotierende Bewegung zu versetzen vermag.

Die Erfolge Davy's waren nur durch Vervollkommnungen der Volta'schen Säule möglich geworden. Es dürfte deshalb angebracht sein, in einem kurzen Rückblick auf die Entwicklung der Primärelemente zunächst bis Davy zurückzukommen. Bildet doch die Elementenkunde einen wichtigen Zweig der Elektrochemie, dessen Verfolgung von seinen ersten Anfängen an das weitgehendste Interesse darbietet.

Bereits vor der Konstruktion der Volta-schen Säule ist in der Litteratur eine Vorrichtung beschrieben, die wir als ein galvanisches Element ansprechen dürfen und die wohl als der erste derartige Apparat betrachtet werden kann. In einer im Jahre 1793 in London erschienenen Abhandlung Richard Fowler's ist ein Brief Robison's, datiert vom 28. Mai 1792, enthalten, in welchem es heisst:[19])

»Ich verschaffte mir mehrere Stücke Zink von der Grösse eines Shillings und legte sie mit ebensoviel Shillingen abwechselnd aufeinander in Form einer kleinen Geldrolle. Eine solche Vorrichtung, finde ich, vermehrt in einigen Fällen den Reiz beträchtlich, und ich erwarte von einem ähnlichen Verfahren noch eine grössere Verstärkung derselben. Bringt man die eine Seite von einem Röllchen an die Zunge, so dass diese alle einzelnen Stücke davon berührt, so ist der Reiz sehr stark und unangenehm.«

Die Erfindung der Volta'schen Säule erfolgte am Ende des Jahres 1799, die erste Mitteilung über dieselbe am 20. März 1800, in einem Briefe, den Volta unter diesem Datum an den Präsidenten der »Royal Society«, Sir Joseph Banks, schrieb.[20])

Einer der ersten, der durch Banks Kenntnis von diesem Briefe Volta's erhielt, war Anthony Carlyle, der bereits am 30. April 1800 gemeinschaftlich mit Nicholson aus 17 Plattenpaaren eine Säule aufbaute, mit der er bei einem der ersten der damit angestellten Versuche zu der wichtigen Entdeckung der Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom gelangte. (S. a. S. 50.) Die Ursache dieser Entdeckung war ein Zufall, herbeigeführt durch das Bestreben, zwischen dem Zuleitungsdraht und der oberen Zinkplatte durch Aufbringen eines Tropfens Wassers einen innigeren Kontakt herzustellen.

---

[16]) Gilbert's Ann. XXXVII, 1811, S. 51.
[17]) Elements of chemical philosophy. 1812, S. 152.
[18]) Lehrbuch der Experimentalphysik. Leipzig, 1824, II, S. 320.
[19]) Gehler's Physikalisches Wörterbuch, 2. Aufl., IV, S. 568.
Gilbert's Annalen, X, S. 481.
Rosenberger, Geschichte der Physik, III, S. 113.
[20]) Gilbert's Annalen, VI, 1800, S. 340.

Am 26. Juni 1800 wurde der Brief Volta's von Banks in der Royal Society verlesen[21]), und dadurch gelangte die Kenntnis von der Säule in weitere Kreise, und es begann alsbald ein fleissiges Experimentieren mittels derselben. Ausser der aus zahlreichen Beschreibungen bekannten Säule war in dem erwähnten Brief auch noch die Volta'sche »Tassenkrone«, der bekannte Becherapparat, beschrieben, die aus einer Reihe von Gläsern bestand, die mit warmem Wasser oder einer Salzlösung gefüllt waren, wobei in jedes Glas eine Zinkplatte und eine Silberplatte tauchten, die in einfacher Weise durch Drahtbügel hintereinander geschaltet waren.

Die Entdeckung Volta's erregte bald gewaltiges Aufsehen und trug ihm hohe Ehren ein. Auf Veranlassung Napoleons wurde in Paris eine grosse Säule aufgestellt, mit der, einem damals vielfach verbreiteten, allerdings nie offiziell bestätigten Gerüchte zufolge, sogar ein Attentat auf Napoleon selbst geplant gewesen sein soll, indem ein Assistent des Instituts beabsichtigte, ihn, während er den Experimenten zusah, durch den elektrischen Strom zu töten.

Ein Fehler haftete jedoch der Volta-schen Säule an, der darin bestand, dass sie schon nach verhältnismassig kurzer Thätigkeit ihre Wirksamkeit einbüsste. Den Grund hiervon fanden Gautherot und Ritter in der galvanischen Polarisation (1802—1803). Ritter wies nach, dass die Gase, mit welchen sich die Metallplatten beluden, die leitende Verbindung zwischen Metall und Flüssigkeit aufhoben und in dem Strom in entgegengesetztem Sinne gegeneinander thätig wurden.[22])

Ums Jahr 1806 tauchten zuerst die sogenannten trockenen Säulen auf, deren erste von Georg Bernhard Behrens (1806) konstruiert wurde, dem 1810 Jean André Deluc mit einer anderen Art derartiger Säulen folgte. Am bekanntesten wurde die Säule des Veroneser Physikers Guiseppe Zamboni, die er im Jahre 1812 konstruierte und in einer Abhandlung: »Della Pila elletrica a secco« beschrieb.[23]) Diese Säule, welche in ihrer ursprünglichen Form aus Silberpapier bestand, das auf der Rückseite mit Braunstein bestrichen war und das, in runde Scheiben zerschnitten, in der bekannten Weise aufeinander gelegt wurde, wurde später noch mannigfach verbessert, so insbesondere von Bohnenberger (1815).

Wollaston gebührt das Verdienst, der Volta'schen Säule oder vielmehr dem Becherapparat die heute übliche Trog- oder Zellenform gegeben zu haben. Es ist interessant, durch Berzelius[24]) zu erfahren, dass Wollaston schon vor Konstruktion des Trogapparates eine eigenartige Anordnung verwendete, die wir ebenfalls als galvanisches Element ansprechen können. Bedauerlicherweise hat Berzelius bei seiner geringen Vorliebe für genaue historische Daten ganz anzugeben vergessen, wann Wollaston diese Vorrichtung konstruierte. Auch aus dem Wortlaut der Angaben ist dies leider nicht zu entnehmen, da nicht gesagt ist, ob sie Berzelius auf einer seiner Reisen oder sonst wo kennen lernte. In Wollastons Publikationen aber konnten wir keinerlei Beschreibung dieser Vorrichtung finden. Berzelius[25]) schreibt: »Wollaston hat durch einen höchst sinnreichen Versuch diese Ausladungen auf eine ganz unerwartete Weise dargethan. Glücklicherweise war ich selbst bei diesem Versuch zugegen, der einen jeden, welcher ihn zum ersten Male sieht, notwendig in Erstaunen setzen muss. Das Werkzeug selbst, dessen er sich dazu bediente, war ein kupferner Nähring, wie ihn die Schneider zu brauchen pflegen, welcher so zusammengedrückt war, dass er eine sehr ins Lange gezogene Ellipse bildete. In diesem Ring war eine Zinkscheibe durch Siegellack so befestigt, dass sie mit demselben ausser aller leitenden Gemeinschaft stand, und beide Metalle waren mittels eines vom Ringe hervorstehenden kleinen metallenen Griffs durch ein kurzes schmales und bis zur höchst möglichen Dünne ausgestrecktes Platinstreifchen miteinander verbunden. Wenn man nun diesen kleinen Apparat bis zu $^3/_4$ seiner Höhe in verdünnte Salzsäure eintauchte und die Berührungselektrizität des Zinks und Kupfers durch diese stark leitende Flüssigkeit schnell entladen wurde, so erfolgte an den Berührungspunkten der Metalle die Vereinigung der entgegengesetzten Elektrizitäten, durch welche die Berührungselektrizität entsteht, mit einer solchen Heftigkeit, dass das kleine Platinstreifchen, welches den Berührungspunkt der Metalle bildete, wie ein Feuerfunken glühte, sodass man Schwamm daran anzünden konnte.«

[21]) Hoppe, Geschichte der Elektrizität, S. 133.
[22]) Voigt's Magazin 1803, VI, 105.
[23]) Gilbert's Annalen, LX, 170, 1819.

[24]) Lehrbuch der Chemie, zweite Aufl., übersetzt von K. A. Blöde und K. Palmstedt. 1823, I, S. 88.
[25]) loc. cit.

DER ELEKTRISCHE OFEN.
SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*,
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

Geschichtliches.

Die Anwendungen der Elektrizität auf die Chemie bei Prozessen auf trockenem Wege, sowie auf die Metallurgie haben erst durch Schaffung einer ganzen Reihe von Apparaten, die als elektrische Oefen bezeichnet werden, wirkliche industrielle Bedeutung gewinnen können.

So kommt es denn, dass z. B. die in der Elektrometallurgie während der letzten fünfzehn Jahre erzielten Fortschritte fast stets aufs Innigste mit irgend welchen zunächst an den Oefen angebrachten Verbesserungen verknüpft sind.

Der Despretz'sche Ofen.

Im Jahre 1849 kam Despretz auf den Gedanken, die Temperatur des elektrischen Lichtbogens auszunützen, der zum ersten Male von Humphry Davy dargestellt, aber bis dahin nur für Beleuchtungszwecke verwandt worden war.

In einer der Akademie der Wissenschaften am 17. Dezember 1849 gemachten Mitteilung beschreibt Despretz nämlich das Verhalten einer Kohlenretorte, in deren Inneren ein elektrischer Bogen übergeht; der negative Pol des Bogens bestand aus einem Kohlenstabe, und die Retorte bildete selbst den positiven Pol. Dieser Apparat ist auch die erste Form eines Ofens mit Tiegelelektrode.

Johnson'scher Ofen.

Vier Jahre später, am 22. Mai 1853, beschreibt F. H. Johnson[1]) einen neuen für das Schmelzen von Erzen bestimmten Ofen.

Die Erze wurden mit Kohle vermischt und fielen durch einen Lichtbogen, der zwischen horizontalen Elektroden überging.

Johnson hat zu gleicher Zeit sich einen Ofen patentieren lassen, der mit einem viel später, im Jahre 1887, von Cowles erfundenen Apparat[2]) grosse Aehnlichkeit hat; dieser letztere ist in Fig. 21 dargestellt.

Bei diesem Ofen sind die beiden Elektroden einander gegenüber in einem gewissen Winkel angeordnet. Die obere Elektrode ist hohl; sie wird mit dem zu

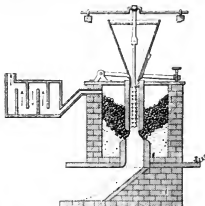


Fig. 21. Ofen Johnson (1853), Ofen Cowles (1887).

reduzierenden Erz ausgefüllt, das vermittelst einer Schraube allmählich nach unten gedrückt wird.

Pichon'scher Ofen.

Nach Andreoli[3]) ist der erste Johnson-sche Ofen nur eine Wiedergabe des Pichon-schen Ofens, der gleichfalls im Jahre 1853

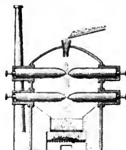


Fig. 22. Ofen Johnson (1853), Ofen Pichon (1853).

angegeben und in Fig. 22 dargestellt ist. Keine von diesen Apparatformen ist im Uebrigen praktisch angewandt worden.

[1]) Engl. Pat. No. 700. 1859.
[2]) Engl. Pat. No. 4004. 1887.
[3]) Industries. 1893.

Siemens'scher Ofen.

Im Jahre 1879 denkt Siemens an das elektrische Schmelzen von Metallen und erfindet drei Laboratoriumsöfen, die grosses historisches Interesse haben.

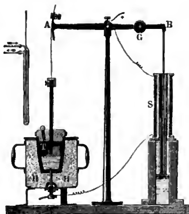


Fig. 23. Ofen Siemens, 1. Type (1879).

Die erste Form[4]) (Fig. 23) stellt die praktische Verwirklichung des Despretz'schen Gedankens dar; es ist dies das erste Beispiel einer ökonomischen Anwendung der Wärme des Bogens.

Ein Tiegel T aus Graphit war in Holzkohlenpulver oder in irgend eine andere für Wärme schlechtleitende Masse eingebettet. Derselbe stand mit dem positiven Pol[5]) durch einen Stab aus Eisen, Platin oder Retortenkohle in Verbindung, der mit scharfer Reibung in einer im Boden des Tiegels und zwar in dessen Mitte angebrachten Oeffnung festsass.

Der Deckel des Tiegels war durchbohrt, und durch ihn ging die negative Elektrode hindurch, die aus einem Kohlenstabe bestand und am Ende H eines Wagebalkens aufgehängt war.

Das andere Ende B des Balkens steht mit einem Hohlzylinder aus weichem Eisen in Verbindung, der sich in senkrechter Richtung frei im Inneren einer Spule S bewegen liess.

Die magnetische Kraft, mit der der Zylinder von unten nach oben angezogen wird, wenn die Spule von einem Strom durchflossen ist, wird durch das Gegengewicht G kompensiert, das auf dem Wagebalken in einem in der Nähe von C liegenden Punkte aufgesetzt ist; die Lage desselben variiert mit der Stärke des Bogens.

Wenn man nun den Draht der Spule in Nebenschlussschaltung am Ofen selbst anbringt, so ist es klar, dass, wenn der Widerstand des Bogens wächst — wenn z. B. die Elektroden zu weit von einander entfernt sind — die Intensität des den Spulendraht durchfliessenden Stromes grösser wird, und aus diesem Grunde nimmt auch die Anziehung

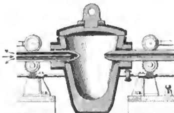


Fig. 24. Ofen Siemens, 2. Type (1880).

der Spulenwindungen auf den Hohlzylinder zu; der Zylinder wird von unten nach oben angezogen, der Wagebalken klappt um, und der Bogen wird infolgedessen auf geeigneten Elektrodenabstand reduziert; dieser Abstand wird ja, wie schon erwähnt, durch die Stellung des Gegengewichtes C bestimmt.



Fig. 25. Ofen Siemens, 3. Type (1880).

Die zweite Siemens'sche Ofenform[6]) (Fig. 24) bestand aus einem Kohlentiegel, unabhängig von den Elektroden; im Inneren ging ein Lichtbogen über und waren die zu

[4]) Engl. Pat. No. 2110. 1879.

[5]) Elektroch. Zeitschr. 1880.

[6]) Engl. Pat. No. 4208. 1880.

behandelnden Substanzen angebracht, die Elektrizitätsleiter oder-nichtleiter sein konnten.

Ein Kohlendeckel verhinderte den Bogen am Eindringen in die Reaktionskammer.

Die Elektroden waren horizontal und bestanden sämtlich aus massiver Kohle; oder aber der positive Pol bestand aus einem Kohlestab und der andere aus einem hohlen, durch Wasserzirkulation abgekühlten Metallstück.

Die dritte Form (Fig. 25) war wie die erste eingerichtet und wurde ebenso wie diese dort verwandt, wo elektrisch gut leitende Substanzen zu verarbeiten waren.

Der Strom wurde vermittelst einer Platinschraube nach dem Boden des Tiegels und von dort nach der leitenden Substanz geleitet, die insofern mit zum positiven Pol gehörte.

Ein Bogen entstand zwischen der Masse und dem aus einem hohlen Metallstück von Trichterform gebildeten negativen Pol, der mit einem Wasserstrom abgekühlt wurde.

Louis Clerc'scher Ofen.

Louis Clerc erfindet im Jahre 1880 eine eigenartige »Sonnenlampe«, genannt elektrische Lampe, die einen wirklichen Ofen darstellt.



Fig. 26. Ofen Louis Clerc (1880).

Dieser Apparat (Fig. 26) bestand aus einem Block aus Magnesia oder Calciumkarbonat, der mit einer Höhlung versehen ward, innerhalb deren ein Bogen überging.

Die Elektroden bestanden aus zwei Kohlestäben von 20 Millimeter Durchmesser. — Mit diesem Louis Clerc'schen Ofen konnte man Kieselerde und Kalk schmelzen und verdampfen[1]).

Dieser Versuch wurde zwar in der Industrie nicht angewandt, trotzdem muss man ihn als erstes Beispiel davon betrachten, dass Substanzen, die man bis dahin als unschmelzbar angesehen hatte, im elektrischen Ofen geschmolzen wurden.

Borchers'scher Ofen.

Auch im Jahre 1880 richtet Borchers den ersten einer langen Reihe von Oefen ein; charakteristisch war für ihn der Umstand, dass die in ihm entwickelte Wärmemenge nicht von einem elektrischen Lichtbogen, sondern vom Durchgang eines Stromes durch eine feste Masse herruhrt (Fig. 27).



Fig. 27. Ofen Borchers, 1. Type (1880).

Mit diesem festen Ofen gelang es Borchers, gewisse Oxyde, die man fur unreduzierbar bielt, zu reduzieren, wie z. B. Kalk, und er erhielt Calciumcarbid.

Cowles'scher Ofen.

Im Jahre 1885 machen die Gebrüder Cowles die erste wichtige Anwendung eines Prozesses auf trockenem Wege die Elektrometallurgie mit der industriellen Darstellung von Cupro- und Ferro-Aluminium (Fig. 46, 47, 48).

Héroult'scher Ofen.

Kurz darauf kommt Héroult, der im Jahre 1886 dasselbe Problem löst.

Die ergiebigste Periode für die neue Industrie erstreckt sich von 1887 bis 1892; nacheinander entstehen: die Elektrometallurgie des Aluminiums, nach der Schmelzmethode, deren Schöpfer Hall, Héroult, Minet sind (1887—1888), und Heroult erfand zur selben Zeit ganz neu den Kathodenofen fur

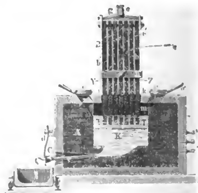


Fig. 28. Kathodenofen Héroult (1887).

[1]) Louis Clerc wiederholte seine Verdampfungsversuche häufig vor den Besuchern der elektrot. Ausstellung in Paris (1881).

ununterbrochen Betrieb[8]), der heute allgemeine Anwendung findet und der in Fig. 28 dargestellt ist; die Elektrometallurgie des Natriums, geschaffen durch Grabau (1886), Minet (1890), Borchers (1892), die das erste Beispiel der Herstellung eines Metalles liefert, das leichter ist, als sein Elektrolyt; die Elektrometallurgie des Magnesiums durch Grätzel, dessen erste Patente von 1883 bis 1884 datieren; hier hat das dargestellte Metall die Dichte seines Elektrolyten.

Minet'scher Ofen.

Von den Oefen, die beim Schaffen dieser Industrien erfunden wurden oder ihre weitere Entwickelung gefördert haben, wollen wir den Minet'schen Ofen (Fig. 29) erwähnen, der bereits im März 1887 zur elektrolytischen Darstellung des Aluminiums benutzt wurde.

Dieser Apparat[9]) besteht aus einer gusseisernen Wanne W von parallelepipedischer Form, die aussen mit Mauerwerk bekleidet

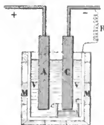


Fig. 29. Ofen Minet, 1. Type (1887).

ist, wodurch sie bei den Anwendungen, bei denen eine äussere Wärmequelle benutzt wird, gegen die sie umgebenden überhitzten Gase geschützt werden.

Damit die Wärme nicht durch das Bad angegriffen wird, das hierdurch schnell mit Eisensalzen versetzt würde, die durch den Strom leichter zersetzbar sind als Aluminiumfluorid, schaltet man sie in Nebenschluss an die Kathode, vermittelst eines Widerstandes R, der so berechnet ist, dass nur $^{5}/_{100}$ des Gesamtstromes durch die Wanne geht; durch diesen Kunstgriff schützt man die inneren Wände der Wanne vor jedem Angriff seitens der unendlich dünnen Aluminiumschicht, die sich auf ihnen absetzt und fortwährend erneuert wird; das Bad wird nicht durch fremde Salze verunreinigt.

Fig. 30 stellt eine Abart der ersten Form dar; dieselbe ist ebenfalls für die Gewinnung von Aluminium durch Elektrolyse des Fluorids konstruiert worden, jedoch viel später, im Jahre 1894. Das Aluminium

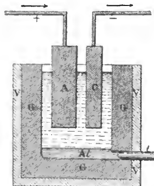


Fig. 30. Ofen Minet, 2. Type (1896).

fliesst von der Kathode *C* ab und sammelt sich am Boden der Kohlenkathode *G* an, die in einer Metallwand festsitzt (aus Eisen, Kupfer oder selbst Aluminium); in bestimmten Zwischenräumen wird das Metall aus einer Ausflussöffnung entleert.

Die dritte, im Jahre 1887 erfundene Form des Minet'schen Ofens ist ein Kathodenofen; derselbe ist zunächst für die Behandlung von schwerschmelzlichen Oxyden oder Erzen nach elektrothermischen Verfahren bestimmt.

Er besteht (Fig. 31) aus einem Kohletiegel, in den die zu behandelnde Masse[10])

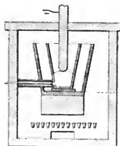


Fig. 31. Ofen Minet, 3. Type (1887).

eingeführt wird und an dessen Boden eine Ausflussöffnung angebracht ist, durch die die Reaktionsprodukte entweichen.

Dieser Tiegel ist im Inneren eines

[8]) Franz. Patent. Dez. 1887.
[9]) Engl. Pat. No. 10057. 17. Febr. 1888.
[10]) Franz. Patent. 10. Sept. 1887.

anderen Tiegels aus schwerschmelzbarem Thon angebracht; letzterer kann auch aussen mit schwerschmelzlicher Substanz umkleidet sein; er dient als Anode oder Kathode, je nach Belieben; die andere Elektrode besteht aus einem senkrecht im Mittelpunkt des Tiegels angebrachten Kohleblock.

Der Apparat wird zunächst vermittelst Brennmaterial, das auf einem Rost verbrannt wird, erhitzt, oder auch mit Gasen, die aus einem Gasentwickler kommen, oder schliesslich in gewissen Fällen mit Hochofengasen; das Erhitzen wird durch den elektrischen Strom vervollständigt.

Bei der Beschreibung dieses Ofens habe ich auch die Benutzung von hohlen Elektroden aus Kohle angegeben, die es ermöglichen, mitten in den Ofen reduzierende oder für die Reaktion geeignete Gase einzuführen oder auch die Substanzen selbst in Pulverform oder in Form von Stiften einzubringen.

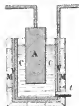


Fig. 32. Ofen Minet, 4. Type (1890).

Die vierte, im Jahre 1890 eingerichtete Form ist eine Variante des dritten Ofens; aber während dieser besonders für elektrothermische Methoden bestimmt war, wurde der vierte vielmehr auf elektrolytische Ver-

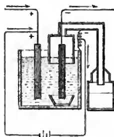


Fig. 33. Ofen Minet, 5. Type (1890).

fahren und besonders auf die Elektrometallurgie des Aluminiums, angewandt.

Die Wärmequelle (Fig. 32) fehlt ganz, und der Apparat sieht dem Héroult'schen Kathodenofen ähnlich.

Die fünfte Form[11]) (Fig. 33) wurde im Jahre 1890 erfunden und erinnert in allen Teilen an den im Jahre 1886 geschaffenen Grabau'schen Ofen. Die beiden Oefen waren übrigens für dieselbe Verwendung, nämlich die Elektrometallurgie des Natriums, bestimmt.

Wir schaffen im Laufe des Jahres 1891 eine sechste Ofenform, die wir im Laboratorium von Herrn Le Verrier im Konservatorium des Art et Métiers an einigen Schmelzversuchen von Metallen, besonders Stahl, ausprobieren.

Es ist dies ein auf zwei mit Charnieren versehenen Haltern stehender Ofen mit zwei Elektroden, der in alle möglichen Lagen eingestellt werden kann.

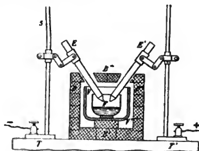


Fig. 34. Ofen Minet, 6. Type (1891).

Der Mitteltiegel F (Fig. 34), der aus Kohle, Magnesia oder irgend einer anderen schwerschmelzbaren Masse sein kann, nimmt die zu behandelnden Substanzen auf; er ist in einem Tiegel W' aus schwer schmelzbarer Substanz angebracht; das Ganze steht in einem gemauerten Kasten $B\,B'\,B''$.

Man schüttet zwischen die Tiegel F und W', den Tiegel W' und den Kasten $B\,B'\,B''$ schwerschmelzliche Pulver, z. B. Magnesia, um jeden Wärmeverlust zu vermeiden, der von dem elektrischen Bogen an den Enden der Kohlen $E\,E'$ verursacht werden könnte.

Alles war bei diesem Ofen darauf abgesehen, in einem auf ein Minimum beschränkten Raume eine grosse Energiemenge aufzusammeln und so eine der charakteristischen Eigenschaften der Elektrizität auszunützen.

Schon in einer im Mai 1890 gemachten Mitteilung an die Internationale Elektriker-

[11]) Franz. Pat.

vereinigung hatten wir das Interesse betont, das die Konstruktion von Apparaten nach diesem Prinzip bieten wurde.

Acheson'scher Ofen.

Acheson stellt im Jahre 1890 das Carborundum (Kohlensilicium) in einem Ofen mit festem Widerstande dar, der an die erste Form der Borchers'schen erinnert, jedoch etwas abgeandert ist.

Gérard-Street'scher Ofen.

Street und Gérard gluckt es im Jahre 1892, Kohle in einem Ofen besonderer Form (Fig. 35), bei dem das Prinzip der Energie-

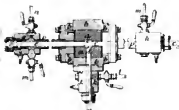


Fig. 35. Ofen Gérard-Street (1892).

aufspeicherung in begrenztem Raume in aller Strenge angewandt wird, in Graphit umzuwandeln; die Umwandlung erfolgt namlich mitten im elektrischen Bogen.

Moissan'scher Ofen.

Durch Anwendung eines Ofens, bei dem die Reaktion gleichfalls in einem sehr begrenzten Raume erfolgt und wo die Abkuhlung auf ein Minimum reduziert wird, stellt Moissan im Jahre 1892 Calciumcarbid dar und legt den ersten Grund zu einer neuen Industrie, der Willson in Amerika und Bullier in Frankreich grosse Ausdehnung verschaffen sollten.

Fig. 36 stellt den ersten von Moissan erfundenen Ofen dar.

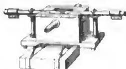


Fig. 36. Ofen Moissan (1892).

Moissan vervollkommnet schnell seine Methode und nimmt eine Reihe ausserordentlich interessanter Untersuchungen uber die Chemie der hohen Temperaturen vor, die man ganz allgemein Chemie der anhydrischen flüssigen Körper nennen könnte und deren erstes Beispiel man in den Arbeiten Wöhler's finden kann.

Von 1892 bis auf die Gegenwart nimmt die Elektrometallurgie grosse Ausdehnung an; die Methoden werden vervollkommnet, neue Probleme gelost oder der Lösung nahe geführt; zu Millionen Pferdekraften ist die jetzt im Dienste der neuen Industrie stehende Triebkraft zu rechnen, die man von den Naturkräften bezieht.

Erwahnen wir unter den Gelehrten und Ingenieuren, die zu den wahrend des letzten Jahrzehnts erzielten Fortschritten am meisten beigetragen haben: in Deutschland Siemens und Halske, Borchers, Hans Goldschmidt u. s. w.; in Frankreich Héroult, Moissan, Bullier, Gin und Leleux, Street und Gérard, Becker, Harmet; in Italien Stassano; in Schweden Kjellin; in den Vereinigten Staaten Cowles, Hall, Willson, Conley.

Klassifizierung.

Das Interesse einer Klassifizierung hängt besonders von der Basis ab, auf die man sich stellt; hier wird unsere Wahl auf zwei Faktoren gelenkt: die Funktion des Stromes und die Natur der Produkte, von denen jeder einer Einteilung als Grundlage dienen kann.

Wir wahlen den ersten Faktor fur die Einteilung der Oefen; hingegen ist die Natur der Produkte ganz zur Einteilung der damit verbundenen Industrien geschaffen.

Die in der Elektrochemie und Elektrometallurgie fur Prozesse auf trockenem Wege angewandten Verfahren hangen von der Funktion des Stromes ab und lassen sich in zwei Hauptgruppen scheiden.

In der ersten Gruppe sind alle Methoden vereinigt, bei denen die Elektrizitat eine einzige, vorherrschende Funktion erfullt, namlich die als Warmeagens, und denen man den Namen elektrothermische Methoden giebt.

In die zweite Gruppe reiht man die Verfahren ein, bei denen die Elektrizitat zwei Funktionen erfullt: eine Hauptfunktion, die als Zersetzungsagens, ohne die die Reaktion nicht von Statten gehen wurde, wenn auch noch so hohe Temperaturen erreicht wurden, und eine Warmefunktion, deren Bedeutung je nach den gewahlten Vorrichtungen variiert; es sind dies die elektrolytischen Methoden.

Jedes von diesen Systemen zerfallt wieder in drei Untergruppen, die sich von

einander durch das Medium differenziieren, das vom Strom durchflossen wird; dasselbe kann nämlich entweder fest, flüssig oder gasförmig sein.

Diese Gruppen werden wieder in verschiedene Abteilungen geschieden, je nachdem der Angriffspunkt des Stromes in Berührung oder nicht in Berührung mit den behandelten Substanzen steht oder mit diesen zusammenfällt.

Schliesslich muss man auch noch zwei andere Faktoren berücksichtigen, nämlich die Temperatur und die Natur des Stromes (Gleichstrom und Wechselstrom).

Elektrothermische Methoden.

Diese Methoden bilden drei Hauptgruppen: **Erste Gruppe: Der Strom durchfliesst einen festen Widerstand.** — Dieser Widerstand ist so beschaffen, dass er, ohne zu schmelzen, die für die Reaktion erforderliche Temperatur aushalten kann.

Betriebsformel. Wenn man den Widerstand als homogen annimmt, und wenn der Strom Gleichstrom ist, so kann man das Ohm'sche Gesetz anwenden:

(1) $E = RI$,

und die pro Sekunde entwickelte Wärmemenge Q wird durch den Ausdruck gegeben:

(2) $Q = KEI$, oder $Q = KRI^2$.

R, der Widerstand, ist in Ohm ausgedrückt; E, die Potentialdifferenz am Eintritt in und Austritt aus R ist in Volt ausgedrückt; I, die Stromstärke, in Ampères; $K = 0{,}239$ kleine Kalorien.

Bei Wechselstrom bleiben die Formeln dieselben; die Faktoren E und I müssen dann als wirksame elektromotorische Kraft und Stromstärke angesehen werden.

In der Praxis ist es leichter, die erste von den Formeln (2) als die zweite anzuwenden; man kann E am Ein- und Austritt des elektrischen Ofens leicht messen, während es nicht immer möglich ist, R zu bestimmen.

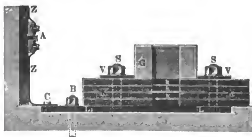
1. Abteilung. Der Widerstand steht mit den behandelten Substanzen nicht in Berührung. Als Beispiel eines zu dieser Klasse gehörigen Apparates kann man den Charpy'schen Ofen[12]) angeben, der zum Ausglühen von Metallen verwandt wird.

Charpy'scher Ofen.

Charpy hat seinen Apparat auf dem in Paris im August 1896 abgehaltenen elektrochemischen Kongress selbst vorgezeigt. Derselbe besteht aus einem schwerschmelzbaren 60 cm langen Rohre, ebenso wie solche in der Chemie benutzt werden. Auf die Aussenfläche sind zwei Platindrähte von 0,5 mm Durchmesser aufgewickelt, deren Windungen 2 mm von einander abstehen und die parallel mit einer elektrischen Energiequelle verbunden werden können.

In diesem Ofen kann die Temperatur zwischen 200° und 1300° variieren.

2. Abteilung. Der Widerstand steht mit der zu behandelnden Substanz in Berührung. Eine der ersten Formen dieser Art wurde im Jahre 1880 von Borchers konstruiert (siehe Fig. 27).



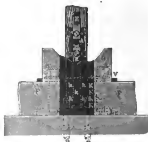


Fig. 37 und 38. Ofen Borchers, 2. Type (1880—1892).

Borchers'scher Ofen.

Zwischen den Kohlestaben *K*, die 44 mm Durchmesser haben, ist ein anderer Stab *k* aus derselben Substanz angebracht, der nur 4 mm Durchmesser und 40 mm Lange besitzt.

Man füllt die Höhlung um den kleinen Stab *k* herum mit der zu behandelnden Masse an.

Dieser Ofen kann zur Reduktion von

[12]) Traité théor. et prat. d'Electro-métallurgie. Béranger, éditeur — Paris 1901.

alkalischen Erden dienen, die man bis dahin als unreduzierbar angesehen hatte. Bei seinen ersten Versuchen glückte es Borchers bei der Behandlung eines Gemenges von Kalk und Kohle, Calciumcarbid darzustellen. Er verwandte einen Strom von 12 Volt und 120 Amp. (2 PS).

Später wurde dieselbe Vorrichtung in grösserem Massstabe eingerichtet; die Fig. 37 und 38 stellen im Längs- und Querschnitt eines für einen Strom von 24 Volt, 610 Amp. (24 PS) bestimmten Ofens vor.

Die dicken Kohlenstäbe sind durch Kohlenplatten *KK* ersetzt, und zwischen diesen sind drei kleine Kohlenstifte *kkk* von 4 mm Durchmesser und 80 mm Länge angebracht.

Die 3., 4., 5. und 6. Form des Borchersschen Ofens, die alle nach demselben Prinzip wie die erste eingerichtet sind, waren für allgemeinere Verwendung bestimmt, nämlich für Reduktion sämtlicher Metalloxyde durch Kohle, wie solche nach Verfasser bei genügend hoher Temperatur immer möglich ist.



Fig. 39. Ofen Borchers, 3. Type (1880—1892).

Die dritte Form ist zur Reduktion von Aluminium benutzt worden. Zwischen zwei dicken Kohlenstäben *K* (Fig. 39) von 25 bis 30 mm Durchmesser bringt man einen dünnen Stift *W* von 3 mm Durchmesser und 45 mm Länge an.

Dieser Stift ist in der Axe einer kleinen Papierhülse *P* von etwa 40 mm Länge angebracht, die mit einem innigen Gemisch *M* von Aluminiumhydroxyd und Kohle angefüllt ist.

Nachdem man die Hülse mit grobem Kohlenpulver gut bedeckt hat, stellt man einen Strom von 35 bis 40 Amp. her, den man nach Verlauf von 3 bis 4 Minuten wieder unterbricht.

Nach erfolgter Abkühlung findet man den Kohlenstift *W* umgeben von einer aus mit Carbid versetztem Aluminium bestehenden Masse.

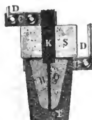
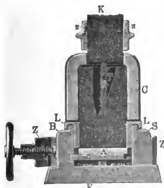


Fig. 40. Ofen Borchers, 4. Type (1880—1892).

Die dritte Form des Borchers'sche Ofens (Fig. 40) gehört zu den einfachsten [13]).

Der Tiegel aus Graphit *T* enthält das zu erhitzende Gemenge *O* von Metalloxyd und Kohle und stellt die eine Elektrode dar;

[13]) Borchers, Proben. Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, p. 133.



F
B
G
S

Fig. 41 und 42. Ofen Borchers, 5. Type (1880—1892).

die andere besteht aus einem dicken Kohlenstift *K*; zwischen beiden ist der dünne Kohlenstift *W* eingeschaltet; der Tiegel ist mit einem feuerfesten Ziegel bedeckt.

Die beiden folgenden Figuren stellen zwei industrielle Apparatformen dar.

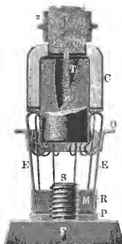


Fig. 43. Ofen Borchers, 6. Type (1880—1892).

Bei der ersten (Fig. 41 und 42) wird eine Metallplatte *F* angebracht, die mit einer auf ihr befestigten oder mit ihr aus einem Stück gegossenen Backe *B* sowie mit einer beweglichen Backe *S* versehen ist, welche letztere vermittelst des Eisenringes *Z*, mit Hulfe einer Schraube oder einer Feder an *B* herangeführt werden kann.

In den beiden Backen ist eine Rinne hergestellt, die zur Aufnahme der kleinen Eisenplatte *G* bestimmt ist; diese Anordnung hat den Zweck, zunächst den Tiegel *T* zu tragen und ferner die Backe *S* zu führen, wenn man diese nach *B* heranzieht.

Die anderen Teile des Apparates, der feuerfeste Mantel *C*, die Kohlenstäbe *K* und *K*, sowie der Untersatz *Z*, entsprechen genau denen des vorher beschriebenen Apparates.

Fig. 42 stellt einen anderen Tiegeluntersatz dar, der es ermöglicht, Gefässe von verschiedenem Durchmesser darauf zu befestigen.

Acheson'sche Oefen.

Acheson ist es im Jahre 1890 geglückt, Kohlensilicium (Carborundum) nach dem in Abteilung 2 Angegebenen herzustellen.

Beim Anstellen von Untersuchungen uber die Darstellung von Diamant in dem elektrischen Beleuchtungswerk zu Monogahela in Pennsylvanien gelang ihm die Lösung dieses Problems.

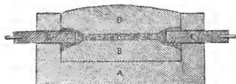


Fig. 44. Ofen Acheson.

Sein erster Ofen bestand aus einem Eisentiegel, der die eine Elektrode darstellte und mit Retortenkohle angefüllt wurde. Im Mittelpunkte brachte man eine Mischung aus Retortenkohle und Thon an; die andere Elektrode tauchte in dieses Gemisch und bestand aus einem Zylinder aus Retortenkohle.

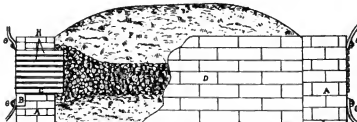


Fig. 45. Ofen Acheson, industrielles Modell.

Der zweite Ofen (Fig. 44) bestand aus feuerfesten Ziegeln; er mass in der Länge 25 cm, auf 10 cm Breite und Höhe; an beiden Enden ragte eine Kohlenelektrode hinein, die derart angebracht war, dass man die Entfernung der beiden Elektroden regulieren konnte.

Diese waren durch einen Strang aus

pulverisierter Kohle verbunden, der im Inneren der zu behandelnden Substanz angebracht war und die Rolle des Widerstandes erfullte.

Der zur Verwendung kommende Strom war zu 100 bis 120 Amp., 50 Volt.

Fig. 45 zeigt denselben Ofen, wie er augenblicklich im Werk des Niagara-Falls angebracht, das ungefähr 2000 Tonnen Carborundum jährlich produziert.

Es ist ein ungeheures Parallelepiped, das ungefähr folgende Dimensionen hat: Lange 5,8 m; Breite 1,75 m; Höhe 1,5 m. Die Schmalseiten des Ofens werden ein- fur allemale hergestellt; sie bestehen aus feuerfesten Ziegeln und sind 60 cm dick. Im Mittelpunkt jeder Mauer befindet sich eine Eisenplatte, die etwa 60 Oeffnungen hat, in denen ebenso viel Elektroden von 75 cm Lange und 7,5 cm Dicke angebracht sind.

Der Zwischenraum zwischen den Elektroden ist mit gut zerkleinertem Graphit ausgefullt, so dass das Ganze eine einzige Masse bildet, welcher der Strom mit vier an der Eisenplatte befestigten Kabeln zugefuhrt wird.

Die zur Speisung eines derartigen Ofens notige Energie beträgt 1000 PS. Es sind im ganzen 10 Oefen; jede Operation dauert 36 Stunden.

Zweite Gruppe. Der Sitz des Stroms ist eine mit festen Körpern vermischte oder nicht vermischte Flüssigkeit. Hier sind Sitz des Stromes und Angriffspunkt identisch, d. h. die behandelten Substanzen dienen selbst, nachdem sie durch irgend ein Mittel verflussigt worden sind, wozu meistens der Lichtbogen benutzt wird, als Sitz des Stromes und erleiden direkt die Wirkungen der freiwerdenden Warme.

In den meisten Fallen enthalten diese flussigen Körper feste Substanzen, sei es, dass die Rohstoffe nicht vollstandig geschmolzen sind, sei es, dass die Reaktionsprodukte fest werden.

Die zur zweiten Gruppe gehörenden Apparate sind zahlreich; man trifft hier zunachst die Cowles'schen Oefen an, die zur Reduktion von Metalloxyden bestimmt sind.

Cowles'sche Oefen.

Der erste wurde im Jahre 1885 geschaffen. Die Warme wird hierbei erzeugt, indem man (Fig. 46) vermittelst des elektrischen Stromes die zu behandelnden Substanzen, die vorher pulverisiert und mit pulverförmiger Retortenkohle vermengt werden, zur Weissglut erhitzt. Er besteht aus einer zylinderförmigen Retorte, die aus Kieselerde

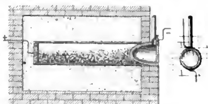


Fig. 46. Ofen Cowles, 1. Type (1885).

oder irgend einer anderen, die Elektrizität nicht leitenden Substanz besteht Dieser Zylinder war von gepulverter Holzkohle oder irgend einer anderen die Elektrizitat schlecht leitenden Substanz hergestellt.

Das eine Ende der Retorte war durch eine die positive Elektrode bildende Kohlenplatte verschlossen, das andere durch einen Graphittiegel, der die negative Elektrode darstellte. Dieser Tiegel bildete auch zugleich einen dichten Verschluss der Retorte.

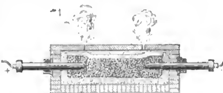


Fig. 47. Ofen Cowles, 2. Type (1886).

Die ersten Apparate waren fur die Reduktion von Zinkerzen bestimmt; sie wurden dann auch auf die Behandlung anderer Erze angewandt, besonders auf die von Aluminium-, Magnesium, Borerzen u. s. w.

Die zweite, im Jahre 1886 patentierte Form besteht aus einem Kasten aus Mauerwerk von parallelepipedischer Form.

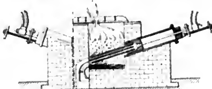


Fig. 48. Ofen Cowles, 3. Type (1886).

Die zu behandelnden Substanzen ruhen auf einer Schicht isolierender Stoffe. Die Elektroden bestehen aus zwei in die Substanzen selbst eingesenkten Kohlenstaben, die man zu Beginn der Operation aneinander heranschiebt, bis sie in Kontakt kommen und der Strom ubergeht.

Beim Stromdurchgange werden die den Elektrodenenden naheliegenden Teile der zu behandelnden Substanz auf Weissglut gebracht und die Kohlen langsam von einander entfernt, bis sie die in der Figur angegebene Stellung annehmen.

Während der ersten Reaktionen beträgt die Entfernung der einander gegenüberstehenden Elektrodenenden unmittelbar nach ihrer Trennung 25 cm; am Schluss der Operation 1,20 cm.

Die dritte Form Cowles'scher Oefen, die, ebenso wie die vorhergehende, im Jahre 1886 patentiert worden ist, ist die am besten untersuchte und auch in der Industrie am weitesten verwandte.

Sie besteht aus einer Wanne aus feuerfesten Ziegeln (Fig. 48), die im allgemeinen folgende Dimensionen besitzt; Höhe 0,66 m; Breite 1,68 m; Schmalseite 0,31 m.

Unten an der einen Seite befindet sich eine Ausflussöffnung, durch die man vermittelst eines Schüreisens die Reaktionsprodukte entfernt.

Auf den beiden Seitenwänden sind zwei gusseiserne Hülsen eingegypst, die einseitliches Verschieben der als Elektroden dienenden Kohlenstifte gestatten.

Pro Elektrode sind neun Kohlenstifte angebracht; der Durchmesser eines jeden beträgt ungefähr 6 cm; ihre Länge 80 bis 97 cm. Sie werden von einer Eisen- oder Kupfermasse getragen, je nach der darzustellenden Legierung; diese Masse ist mit einer Schraubenmutter versehen, in die eine der Eisenhülse gleitende Schraube hineinpasst.

Die ersten Versuche mit diesem Ofen wurden in Cleveland ausgeführt, wo man über einen Strom von 50 Volt, 1500 Amp. (100 P. S.) verfügte; die Triebkraft wurde von einer Dampfmaschine geliefert.

Man versuchte zuerst, jedoch ohne Erfolg, die Reduktion von Thonerde durch Kohle, in der Absicht, reines Aluminium darzustellen; man arbeitet mit besonderem Erfolge, wenn man die Kohle durch ein Metall ersetzt, wie z. B. Eisen und Kupfer, und man erhält Eisen-Aluminium- und Kupfer-Aluminium-Legierungen.

Später richteten die Gebr. Cowles in Lockfort Apparate ein, die mit einem Strom von 3000 Amp., 50 Volt (200 P. S.) arbeiten konnten, und in Milton, wo die elektrische Kraft bis auf 400 P. S. getrieben wurde, und zwar mit einem Strom zu 5000 Amp., 60 Volt.

Unter den zur zweiten Gruppe gehörigen Apparaten erinnern zwei in ihrer Anlage an den Cowles'schen Ofen 3. Form; wir meinen die Readman'schen und Crompton'schen Oefen (1888).

Readman'scher Ofen.

Der Readman'sche Ofen (Fig. 49) wird zur Darstellung von Phosphor verwandt.

Der gelbe Phosphor wird dargestellt, indem man eine Mischung von Calciummetaphosphat und Kohle erhitzt; es findet Bildung von Phosphor statt, der überdestilliert, ferner von Kohlenoxyd und Calciumtriphosphat. Der Readman'sche Ofen wird mit Erfolg in England und Deutschland bei dieser Operation angewandt.

Zu erwähnen ist auch noch das Dill'sche Verfahren, das darin besteht, dass man eine Mischung von syrupartiger Phosphorsäure und Kohle im elektrischen Ofen erhitzt. Da nur flüchtige Produkte gebildet

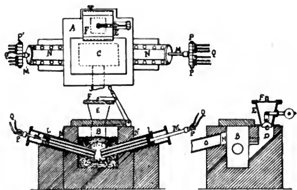


Fig. 49. Ofen Readman für Phosphorherstellung (1886).

werden, nämlich Phosphor, Wasser und Kohlenoxyd, ist die Operation kontinuierlich.

Crompton'scher Ofen.

Der Crompton'sche Ofen (Fig. 50) erinnert zugleich an den Cowles'schen Ofen dritter Form und an die dritte Form der Minet'schen Oefen; während er nämlich wie ersterer eingerichtet ist, kann er wie letztgenannter Ofen zu den gemischten Oefen gerechnet werden, da die darin behandelten

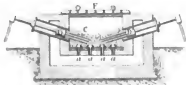


Fig. 50. Ofen Crompton (1888).

Substanzen zunächst auf eine Temperatur gebracht werden, die der der Reaktion nahe kommt, und zwar vermittelst einer ärmeren Wärmequelle, die vom elektrischen Strom unabhängig ist, um nur ein Minimum Elektrizität zu verbrauchen.

Héroult'scher Ofen.

Mit den Héroult'schen Oefen (1886 bis 1887) kommen wir zu den Kathodenöfen, die bisher die zahlreichsten und wichtigsten Anwendungen gefunden haben.

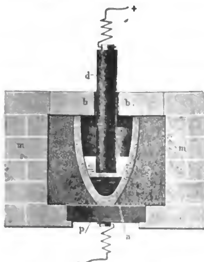


Fig. 51. Ofen Héroult, 1. Type (1886).

Fig. 51 giebt den von Héroult bei Beginn seiner Versuche angewandten Ofen wieder; dieser Apparat erinnert an den ersten Siemens'schen Ofen (Fig. 23); er ist jedoch viel kräftiger gebaut als dieser. Er wurde zur Darstellung von Kupro- und Ferro-Aluminium nach der elektrothermischen Methode verwandt, die auch von Cowles angewandt worden ist.

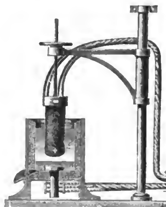


Fig. 52. Ofen Héroult, 2. Type (1887).

Wir haben die zweite von Héroult konstruierte Ofenform bereits beschrieben (Fig. 28); dieselbe stellt den ersten industriellen Apparat für ununterbrochenen Betrieb dar.

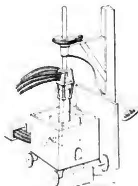


Fig. 53. Ofen Heroult, 2. Type (1886

Die Figuren 52, 53 und 54 geben zwei Durchschnitte und eine Gesamtansicht dieser Form nebst einigen Varianten wieder. Man kann sagen, dass dieser Apparat von ganz universeller Anwendbarkeit ist. Daher figuriert

er denn auch in mehreren Gruppen vorliegender Einteilung.

Er lässt sich nämlich ebensowohl auf elektrothermische als auf elektrolytische Methoden anwenden.

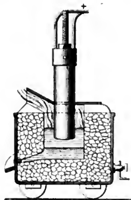


Fig. 54. Ofen Héroult, 2. Type (1886).

Er hat nacheinander zur Darstellung von Aluminiumlegierungen, reinem Aluminium und der ganzen Reihe von Eisenlegierungen gedient (Eisensilicium, Eisenchrom, Eisenmangan) und schliesslich auch zur Bereitung

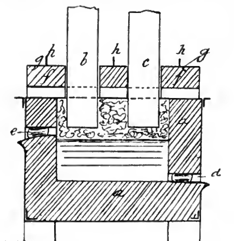


Fig. 55. Ofen Héroult, 3. Type (1900) Längsschnitt.

von Metallkarbiden; er hat den Ingenieuren, die sich mit diesen verschiedenen Industrieen beschäftigt haben, nicht viel zu thun übrig gelassen.

Man muss Héroult auch noch das Verdienst zuschreiben, eine ganze Reihe neuerer, für die Elektrometallurgie des Eisens bestimmter Apparate erfunden zu haben. Von diesen wollen wir heute nur den ersten beschreiben. Derselbe ist in Frankreich im Jahre 1900 der Société Electro-métallurgique Francaise patentiert worden, deren

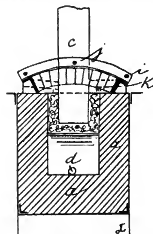


Fig. 56. Ofen Héroult, 3. Type (1900) Querschnitt.

technische Leitung in Héroult's Händen liegt und der die Werke zu Troges (Isère), La Praz (Savoyen), Gardannes (Bouches du Rhône) gehören. Das Patent hat die Nummer 30537 und trägt den Titel: Verfahren und Apparat für die elektrische Darstellung von Eisen, Gusseisen und Stahl.

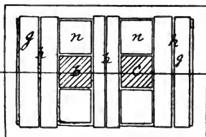


Fig. 57. Ofen Héroult, 3. Type (1900) Plan.

Die Figg. 55, 56 und 57 geben Längs- und Querschnitte sowie einen Plan davon wieder.

Fig. 58 zeigt den Ofen offen zur Beschickung; Fig. 59 ist eine Variante, bei der die beiden Abflusslöcher an derselben Seite

des Tiegels liegen. Der Ofen besteht aus einem Tiegel *A*, in den die beiden Elektroden *B*, *C* tauchen; er ist mit zwei Ausflusslöchern auf verschiedener Höhe versehen: das eine *D* unten beim Austritt des Metalls, während das andere *E* zur Entfernung der Schlacke dient.

Das Schliessen des Tiegels erfolgt in folgender Weise: zwischen den Elektroden *B* und *C*, und zwar auf beiden Seiten des Ofens, bringt man aus feuerfesten Ziegeln bestehende Klappen *F* an, die je von einem

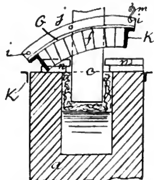


Fig. 58. Ofen Héroult, 1. Type, offen zur Beschickung.

gebogenen Eisen mit dreifach durchlöcherter Rinne gehalten werden; zwei Löcher *I* liegen an den Enden und eins *J* in der Mitte der die Gewölblager bildenden Gesimse. Die Löcher *I* gestatten es, die eine oder andere Klappe an einem Ende zu lüften; dann bildet der betreffende Teil des Deckels eine Thür (siehe Fig. 58) und gestattet das Beschicken.

Man kann ihn auch an der Oeffnung *J* abnehmen, um ihn vollständig freizumachen.

Diese Handgriffe lassen sich mit Hülfe einer Kette *L*, die einen Haken *M* trägt und über eine Rolle geht, sehr leicht ausführen.

Die Zwischenräume zwischen den einzelnen Klappen und den Elektroden werden mit feuerfesten Stücken *NN* ausgefüllt.

Man kann mit diesen Oefen direkt das Metall darstellen, wenn man von Erz ausgeht, das mit Kohle vermischt ist.

Unter der Einwirkung des Stromes schmilzt das Erz und wird es reduziert; das schwerere Metall sammelt sich unten an, während die Schlacke sich oben sammelt. Sobald die Schlacke zu stören anfängt, entleert man sie durch das obere Ausflussloch entweder kontinuierlich oder intermittierend.

Ganz neuerdings hat obengenannte Gesellschaft sich in Frankreich (No. 318 638) einen Ofen mit fliessender Elektrode patentieren lassen, der von Héroult erfunden und gleichfalls für die Elektrometellurgie des Eisens bestimmt ist. Wir bedauern, hier dessen Beschreibung nicht geben zu können. Wir behalten uns diese jedoch für den Teil unseres Aufsatzes vor, der im besonderen von den Anwendungen der elektrischen Oefen handeln wird.

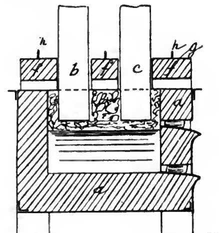


Fig. 59. Ofen Heroult, 3. Type, Variante.

Dasselbe gilt von den Harmet'schen und Keller'schen Oefen, die für die Elektrometallurgie des Eisens bestimmt sind und in dieselbe Kategorie gehören, wie der eben beschriebene Apparat.

Als Typen von Kathodenöfen sind zu nennen der Borchers'sche Ofen (1892), die Willson'schen Oefen (1890), die Minet-schen Oefen, die sowohl für elektrothermische als für elektrolytische Methoden zu verwenden sind; ferner die Oefen von Bullier, Gin und Leleux und der Siemens & Halske-sche Ofen, die in der Carbidindustrie Verwendung finden.

(Fortsetzung folgt.)

ELEKTROLYTISCHE VERSUCHE ÜBER DAS SILICIUM.

Von *Th. Gross.*

In dem Folgenden gebe ich eine erste Mitteilung über eine Arbeit, in der ich die elektrolytische Wirkung von Wechsel- und Gleichströmen auf Silicate untersuchen will. Zu der Anwendung von Wechselströmen bestimmte mich die Annahme, dass gerade von ihnen neue Ergebnisse zu erwarten sind, indem sie molekulare Umlagerungen im Elektrolyten und auch Wechselwirkungen der Ionen auf einander herbeiführen könnten.

Die hier mitgeteilten Versuche beziehen sich auf die Elektrolyse von Kaliumsilicat durch Wechselströme, wobei das Salz in einer wässerigen Lösung von Kaliumhydrat oder auch in schmelzendem Kaliumhydrat gelöst war. Die verwendete Kieselsäure war gefallt und rein, das Kaliumhydrat mit Alkokol gereinigt.

Ein Wechselstrom von 120 Volt und 30—40 Amp. wurde durch Lösungen aus einem Teile Kieselsäure, zwei bis vier Teilen Kaliumhydrat und fünf Teilen destilliertem Wasser geleitet, die sich in einer Silberschale befanden. Die Schale war die eine Elektrode, die andere bildete ein kleiner Silbertiegel, der mittelst eines starken Silberdrahtes, dessen eines Ende ringförmig umgebogen war, in die Flüssigkeit gehängt wurde. Bald nach Schluss des Stromes färbte sich die ganze Flüssigkeit braunschwarz, und es zeigte sich, namentlich an der kleineren Elektrode, eine mässige Gasentwickelung, die durch Verschieben der Elektrode wenigstens zeitweise aufgehoben werden konnte. Das verdampfte Wasser wurde gelegentlich ersetzt. Allmahlich schied sich aus der Flüssigkeit ein braun-schwarzer flockiger Körper ab, bei dessen Färbung so wie bei derjenigen der Flüssigkeit vielleicht die Bildung von Silbersuperoxyd zu berücksichtigen ist. Nach mehrstündigem Schlusse wurde der Strom unterbrochen. Die Masse wurde dann in viel Wasser eingetragen, und es setzte sich bald ein grauschwarzer, flockiger Niederschlag ab, während ein äusserst fein verteilter, dunkelbrauner Körper in der Flüssigkeit suspendiert blieb, der sich nach wochenlangem Stehen derselben noch nicht abschied; dieser wurde noch nicht weiter untersucht. Der flockige Niederschlag wurde durch wiederholtes Decantieren mit viel Wasser ausgewaschen, bis die abgegossene Flüssigkeit neutral war, und dann in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde zur Abscheidung von Kieselsäure in einer Porzellanschale zur Trockenheit eingedampft, wobei ein gelber Rückstand hinterblieb, der im Luftbade stark, doch nicht bis zum Glühen erhitzt wurde, bis durchaus keine sauren Dämpfe mehr aus ihm entwichen. Der hierbei bleibende weisse, zum Teil rötlich gefärbte, ungeschmolzene Rückstand löste sich in Salzsäure mit Hinterlassung von Kieselsäure. Die verdünnte filtrierte Lösung wurde von neuem zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand im unglasierten Porzellantiegel mit darüber geleitetem Wasserstoff geglüht. So wurde eine graue, etwas gesinterte Masse erhalten, die, mit Wasser behandelt, in ein graues, schweres Pulver zerfiel und dabei noch an das Wasser lösliche Chloride abgab. Sie wurde daher mit Wasser vollständig ausgewaschen und dann scharf an der Luft getrocknet. Bei einem Versuche, bei dem ein Strom von der angegebenen Stärke etwa 7 Stunden lang durch eine Mischung aus 150 g Kieselsäure, 300 g Kaliumhydrat und 750 g Wasser gegangen war, betrug das Gewicht des so erhaltenen Pulvers r. 1,3 g.

War diese Substanz in Wasserstoff sehr stark geglüht, so war sie in Salpetersaure und Königswasser nicht merklich löslich, sondern färbte sich, mit ihnen erhitzt, nur heller. Durch anhaltendes Erhitzen mit Salpetersäure löste sie sich auch dann.

Im Platintiegel mit reiner Flusssäure bis zu deren Verdampfen erhitzt und dann an der Luft geglüht, gab die graue Substanz eine braune angeschmolzene Masse, die in Salpetersäure und Königswasser ebenfalls unlöslich war, und sich, mit letzterem erhitzt, etwa blutrot färbte. Ihr Gewicht war grösser als das des grauen Pulvers vor der Behandlung mit Flusssäure; dieses hatte demnach mit der letzteren eine Verbindung gebildet.

Mit viel Kaliumhydrat im Silbertiegel geschmolzen, gab die graue Substanz eine in Salzsaure lösliche Schmelze. Aus der Lösung liess sich durch Eindampfen zur Trockenheit und stärkeres Erhitzen des Rückstandes nicht Kieselsäure abscheiden, doch scheint diese Lösung die graue Substanz in einer höheren Oxydationstufe zu enthalten als die salzsaure Lösung, die zuerst nach der Elektrolyse hergestellt wurde. Näheres hierüber muss vorbehalten bleiben.

Wurde die graue Substanz schwächer in Wasserstoff geglüht, so löste sie sich in Königswasser. Die Lösung konnte stark verdünnt werden, ohne dass aus ihr Silber fiel.

In ihr gab Kaliumhydrat, im Ueberschusse zugesetzt, einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich in einem beliebig grossen Ueberschusse von Kaliumhydrat auch beim Erwärmen nicht löste.

Ammoniumsulfid gab einen braunen Niederschlag, der, in der Flüssigkeit erhitzt, fast schwarz wurde und sich in überschüssigem Ammoniumsulfid nicht merklich löste.

Die angegebenen Reaktionen können weder von Silber noch von Silicium herrühren. Denn Silber musste aus der salzsäurehaltigen Lösung durch starkes Verdünnen als Chlorsilber ausgeschieden werden. Lösliche Kieselsäure, die aus der salzsauren Lösung durch Kaliumhydrat gefällt wurde, musste sich im Ueberschusse des letzteren wieder auflösen.

Um den Ursprung der grauen Substanz festzustellen, wurde auch bereits untersucht, ob bei der Elektrolyse Kieselsäure verschwindet, worüber ich vorläufig folgendes anführe. Nachdem etwa eine Stunde hindurch ein Wechselstrom von etwa 40 Amp. durch eine Lösung der angegebenen Art geleitet war, die 10 Gramm Kieselsäure enthielt, wurde der gesamte Inhalt der Silberschale mit überschussiger Salzsäure behandelt, zur Trockenheit eingedampft und der Rückstand, wie oben angegeben, im Luftbade erhitzt und nach Auswaschen mit Salzsäure und Glühen gewogen. Ferner wurde der Gewichtsverlust, den die verwendete Kieselsäure durch Glühen erlitt, bestimmt. So ergab sich, dass r. 10% Kieselsäure verschwunden waren.

Die vorstehend beschriebenen Versuche zeigen also bereits, dass bei der Elektrolyse durch Wechselstrom Kieselsäure verschwindet und dafür ein neuer Körper erhalten wird, der keine Verbindung aus den Bestandteilen der verwendeten Materialien ist.

2. In einem grossen Silbertiegel wurden 1 Teil Kieselsäure und 5 Teile Kaliumhydrat bis zu ruhigem Fliessen erhitzt, und durch die Masse wurde dann ein Wechselstrom von der angegebenen Stärke geleitet, wobei wiederum wie oben der grosse Tiegel die eine, ein kleiner Silbertiegel die andere Elektrode bildete.

Hier ging der Strom durch die Masse ohne Gasentwickelung; man konnte annehmen, dass er metallisch geleitet wurde, was jedoch nicht der Fall war. Denn wurde nach Unterbrechung des Stromes die Schmelze mit Wasser behandelt, so blieb ein weisser, flockiger Körper ungelöst, der ebenso wie der durch die Elektrolyse der wässerigen Lösung erhaltene Körper behandelt wurde. Seine salzsaure Lösung verhielt sich gegen Kaliumhydrat und Ammoniumsulfid ebenso wie die Lösung der schwach geglühten, grauen Substanz.

Die spektralanalystische Untersuchung der hier beschriebenen Substanz habe ich bereits unternommen.

ELEKTROLYTISCHE METALLGEWINNUNG.

Von *Hans Albert Frasch.*

Die nachstehend beschriebene Methode bezweckt die Gewinnung von Metallen aus Erzen durch Elektrolyse, bei welchem der Metallgehalt des als Anode dienenden Erzes durch Zersetzung einer als Elektrolyt dienenden Salzlösung in eine metallische Chloridlösung übergeführt wird, welche, nachdem sie durch ein- oder mehrmaliges Durchlaufen der Anodenräume einer Reihe von Bädern genügend konzentriert ist, in die Kathodenräume derselben Bäderreihe gehoben wird und in dem alkalischen Elektrolyt derselben zuerst das am wenigsten elektrisch positive Metall ausscheidet und in den nachfolgenden Bädern die übrigen Metalle im Verhältnis ihrer mehr oder weniger ausgeprägten positiv elektrischen Eigenschaften der Reihe nach abgiebt. Hierdurch wird in dem durch eine neutrale Schicht vom Elektrolyt des Kathodenraumes getrennten Anodenelektrolyt so viel neues Metallsalz gebildet, wie in dem zugehörigen Kathodenelektrolyt als reines Metall ausscheidet und somit eine ununterbrochene Ergänzung des Anodenelektrolyts erzielt wird.

Es soll in erster Linie die Metallgewinnung aus Kupfer- und Nickelerzen derart gestaltet werden, dass die zur Verwendung gelangenden Elektrolyten nicht nur unabhängig von einander hergestellt werden, sondern auch eine von einander ganz ver-

schiedene Zusammenstellung haben können, wodurch die Herstellung der Metallsalze aus den Erzen der Anode wesentlich vereinfacht wird, die Nichtmetalle als Rückstand in der Anode zurückbleiben und die Ausscheidung der Metalle aus den Salzen an der Kathode nach einer bestimmten Reihenfolge geschehen, beliebig fortgesetzt oder unterbrochen werden kann.

Die Vorrichtung besteht aus einer Reihe stufenweise hinter einander angeordneter Bäder 2, 3, 4, 5 und 6. Bei dem ersten Bad 2 sind die Behälter 14 und 18 angeordnet, von welchen der Behälter 14 Salzwasser enthalt, welches durch das Rohr 13 in den Anodenraum des Bades 2 übergeführt wird. In dem Anodenraum des Bades 2, sowie in allen übrigen Bädern, ist über dem Boden derselben ein gelochtes Zuleitungsrohr 7, ein Auslassrohr 8 und ein elektrischer Leiter 9 angeordnet, der von einer Anode aus zerkleinertem Erz umgeben ist. Der Oberteil des Bades bildet den Kathodenraum, in welchem die Kathodenplatten 12 aufgehängt sind. Beide Abteilungen eines jeden Bades sind durch eine Zwischenwand aus einem feinkörnigen, neutralen Stoff, z. B. Sand, von einander geschieden.

Zwischen je zwei Bädern ist einer der selbstthätigen Regeler 19, 20, 21 und 22 eingeschaltet, welcher den Ueberlauf beider Elektrolyten auf Grund ihrer spec. Schwere und die Höhe der Flüssigkeit in den Bädern regelt. Zur Erläuterung der Wirkungsweise der Regeler diene die Beschreibung des Regelers 20 zwischen den Bädern 3 und 4.

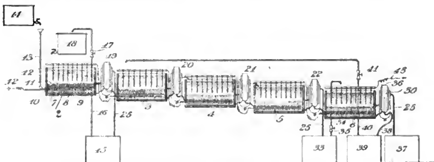


Fig. 60. Gesamtansicht.

Die Alkalilösung des Kathodenraumes des Bades 3 tritt (Fig. 61) durch den Schlauch 24 in den äusseren Behälter 23 und aus diesem durch den Schlauch 25 in den Kathodenraum des nächstfolgenden Bades, während die metallische Chloridlösung des Anodenraumes 3 durch die Schläuche 28 und 29 in den Schwimmer 26 eintritt und aus diesem durch das Ueberlaufrohr 30 und die Schläuche 31 und 32 in den Anodenraum des nächstfolgenden Bades 4 tritt.

Soll die Bäderreihe in Thätigkeit gesetzt werden, so füllt man die Anodenräume sämtlicher Bäder mit einer Salzlösung und die Kathodenräume mit einer Metallchloridlösung. Wird hierauf der Stromkreis, in welchem sich diese Bäder befinden, geschlossen, so entwickelt sich in den Anodenräumen bald eine genügende Chloridlösung, welche die Beschickung der Kathodenräume mit nicht in der Bäderreihe erzeugter Chloridlösung überflüssig macht.

Anstatt die Kathodenräume der Bäder mit einer Chloridlösung zu versehen, welche nicht in der Bäderreihe erzeugt wurde, kann man z. B. das Bad 2 allein in den Stromkreis einschalten und in dem Anodenraum die gewünschte Chloridlösung herstellen, welche zur Füllung der Kathodenräume der anderen Bäder nötig ist, während welcher Zeit sich in der Kathodenabteilung des Bades 2 Aetznatron bildet. Hat man die nötige Menge von Chloridlösung zur Füllung der Kathodenräume der Bäder 3, 4, 5 und 6 erzeugt, so schaltet man auch diese Bäder in den Stromkreis ein und alle Teile nehmen alsdann die in der Fig. 60 angedeutete Lage ein.

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass man, um die ganze Bäderreihe schneller in den Stromkreis einschalten zu können, auch jedes der übrigen Bäder getrennt zur Erzeugung seiner eigenen Chloridlösung benutzen kann.

In dem Masse, wie die Sättigung der Alkalilösung im oberen Teil des Bades 3 zunimmt, hebt sich auch der Schwimmer 26 und gleicht den Ueberlauf entsprechend der Differenz der spez. Gewichte, welche zwischen

der Chloridlösung und der Alkalilösung herrscht, aus. Wenn die Chloridlösung schwerer wird, sinkt der Schwimmer und gleicht den Ausfluss der Chloridlösung auf Grund des spez. Gewichtes der im Schwimmer 26 enthaltenen Chloridlösung aus. Durch die Einstellung der Spiegel der Chlorid- und der Alkolilösungsüberläufe wird ein vollkommener und ununterbrochener Kreislauf der zwei Flüssigkeitsmengen verschiedenen spez. Gewichtes durch ein und denselben Behälter ermöglicht, ohne dass eine Vermischung eintritt.

Der Ueberlauf 25 aus dem Kathodenflüssigkeitsraum des vorletzten Regelers 22 fliesst in den Behalter 33 ab, aus welchem er in das Bad 6 durch das Rohr 34 mit Hülfe einer Hebevorrichtung 35 geleitet wird. Der Ueberlauf aus dem Kathodenflüssigkeitsraum des Regelers 36 des letzten Bades 6 führt in den Behälter 37; der Ueberlauf 30 des Schwimmers steht durch das Rohr 38 mit dem Behälter 39 in Verbindung, aus welchem die Flüssigkeit durch das Rohr 40 mittelst einer Hebevorrichtung 41 in das Bad 3 oder in ein beliebiges anderes Bad zurückgeführt wird.

Der elektrische Strom wird den einzelnen Bädern durch Verbindung des positiven Poles der Stromquelle mit dem elektrischen Leiter 9 des Bades 2 zugeführt, geht über die Kathodenplatten 12 desselben Bades nach der Anode des folgenden Bades und so fort, bis er von der Kathode des Bades 6 durch den Leitungsdraht 43 zur Stromquelle zurückkehrt.

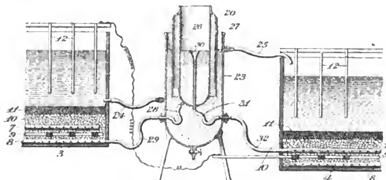


Fig. 61. Ansicht des Reglers.

Der Behälter 14 enthält Salzwasser von etwa 20° B. und versieht das Bad 2 mit Salzwasser, bis dieses durch den Regeler 19 und das Ausflussrohr 25 in den Behalter 15 übertritt. Man schaltet dann den elektrischen Strom ein, worauf sich in der Anodenmasse Chlor entwickelt, während sich an den Kathoden Aetznatron bildet. Hiernach lässt man eine entsprechende Menge Salzwasser aus dem Behälter 18 in den Kathodenraum des Bades 2 fliessen und darin kreisen, indem man die Hebevorrichtung 17 arbeiten lässt. Während dieser Zeit bildet sich in dem Anodenraum eine Chloridlösung, welche das Bad 2 durch den Schlauch 29 verlässt und durch den Schlauch 32 zur Anode des Bades 3 gelangt u. s. f. durch die Regeler 20, 21 und 22 und durch die Anodenräume der Bader 4, 5 und 6 bis in den Behälter 39. Die Hebevorrichtung 41 führt die Metallchloridlösung, welche vorher angesäuert wurde, aus dem Behälter 39 durch das Rohr 40 in den Kathodenraum des Bades 3 über. Die Bäder 3, 4, 5 und 6 wurden inzwischen entweder mit Salzwasser oder mit einer Metallsalzlösung früherer Verfahren gefüllt. Der elektrische Strom wird jetzt zwischen den Polen 42 und 43 geschlossen, so dass sich die ganze Reihe der Bäder in einem Stromkreis befindet, und das am wenigsten positive Metall der Lösung, die vom Behäter 39 kommt, auf der Kathode des Bades 3 niedergeschlagen wird. Die Zufuhr des Kathodenelektrolyts von dem Behälter 39 ist so geregelt, dass dem Elektrolyt des erwähnten Bades 3 alles Metall dieser Art, in diesem Falle Silber, entzogen wird. Aus dem Kathodenraum des Bades 3 fliesst der Elektrolyt durch den Regeler 30 in den Kathodenraum des Bades 4. Hier wird das nächst positive Metall, im vorliegenden Fall Kupfer, niedergeschlagen und der Elektrolyt flicsst wieder durch den Regeler 21 in das Bad 5 oder in so viel andere Bader ab, wie nötig

sind, um alles Kupfer zu entfernen, worauf man den Elektrolyt durch den Regeler 22 in den Behälter 33 abfliessen lässt, wo er mit Oxydationsmitteln und kohlensaurem Kalk behandelt wird, um das darin enthaltene Eisen zu entfernen. Nach der Entfernung des Eisens wird der Elektrolyt mittelst der Vorrichtung 35 durch das Rohr 34 in den Kathodenraum des Bades 6 übergeführt, in welchem das Nickel auf der Kathode niedergeschlagen wird. Aus diesem Bade tritt der Elektrolyt in den Kathodenraum so vieler Bäder, wie zur vollständigen Ausscheidung des Nickels notwendig sind, und tritt endlich durch den Regeler 36 des letzten Bades der Reihe in den Behälter 37 über, aus welchem der jetzt von allen Metallen befreite Elektrolyt dem Behälter 14 oder den Anoden der ganzen Bäderreihe zugeführt werden kann. Sollte der Elektrolyt noch nach der Entfernung des Kupfers, Eisens oder Nickels genügend Kobalt oder andere Metalle enthalten, die noch positiver sind wie Nickel, so können dieselben in ähnlicher Weise entfernt werden, wie das Kupfer und Nickel, in einer weiteren Anzahl von Bädern, auch können mehrere Bäder wie Bad 2 zur Chloridbildung vorgesehen werden.

REFERATE.

Untersuchungen über die elektromotorischen Kräfte[1]. Von Berthelot. (L'Electrochimie, VII. 5.)

Es ist allgemein bekannt, dass zwischen der Wärme, die der elektromotorischen Kraft E eines Elements entspricht, und der scheinbaren chemischen Wärme, die ausserhalb der Zelle durch die Reaktion in der Zelle unter denselben Bedingungen frei werden würde, ein Unterschied besteht, der von der Veränderlichkeit der Entropie zwischen dem System der Körper im Anfangszustande und demjenigen der Körper im Endzustande abhängt, wenn man die Fundamentalhypothese von der Umkehrbarkeit der Reaktionen annimmt. Diese Differenz wird durch die Formel

$$E - Q = T \frac{dE}{dT}$$

ausgedrückt.

Die Grosse Q stellt im Vergleich zur Arbeit der elektromotorischen Kraft, d. h. zur Voltawärme, eine gewisse Summe von Wirkungen dar, von denen eine einzige in Wirklichkeit der chemischen Verbindung im eigentlichen Sinne entspricht: sei es, im einfachsten Falle, die Reaktion, die Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser oder freies Chlor und freies Kalium zu kristallisiertem Chlorkalium vereinigt. Eine ähnliche Verbindungswärme, die aus der Wirkung eines Lösungsmittels, z. B. Wasser, herrührt, ist die wirkliche chemische Wärme.

Zur Verhütung jedes Missverständnisses seien die einzelnen Begriffe genauer präzisiert. Die drei Begriffe von wirklicher chemischer Wärme, von scheinbarer chemischer Wärme und von Voltawärme entsprechen verschiedenen Definitionen, und es ist von Wichtigkeit, durch eine methodische Analyse Erscheinungen zu unterscheiden, welche man gewohnt ist, als die gleichen zu betrachten. Wenn man die Verbindungswärme der verschiedenen Elemente, um ihre Zusammensetzungen zu bilden, mit einander vergleichen will, so ist es notwendig, alle Teile, die eine Rolle spielen, auf einen gleichen Zustand zu beziehen (z. B. den festen Zustand oder den gasförmigen Zustand bei konstantem Volumen), indem man die Differenzen entfernt, die aus der Verdampfungs-, Schmelz-, Lösungswärme, und wenn eine solche stattfindet, der partiellen chemischen Trennung und der äusseren Arbeiten entstehen. Auf diese Definition der wirklichen chemischen Wärme bezieht sich das Prinzip der Maximalarbeit und nicht auf die scheinbare chemische Wärme, mit welcher man sie oft infolge eines bisweilen systematischen Irrtums verwechselt hat.

Die scheinbare chemische Wärme, d. h. die Menge, die unter ganz beliebigen Bedingungen direkt messbar ist, ist eine viel kompliziertere Resultante. Sie umfasst nicht nur die Transformationswärme, die aus den chemischen Bestandteilen, die auf ein und denselben physikalischen Zustand bezogen sind, herrührt und die unendlich werden kann, sondern auch zugleich die Wärme, die sich auf die Verwandlung der Gase in eine Flüssigkeit, der festen Körper in flüssige Körper, bei der Lösung der Gase, der flüssigen und festen Körper in Wasser (oder einer andern Flüssigkeit) bezieht, und schliesslich noch die äusseren Arbeiten, die aus den Aenderungen von Volumen und Druck, besonders bei den Gasen, resultieren.

Die Lösungswärme erzeugt ganz spezielle Komplikationen, die bei der Verbindung der getrennt betrachteten Elemente unbekannt sind, etwa wie die Verbindungswärme der zusammensetzen-

[1]) Wir glauben dem bewährten Forscher auf dem Gebiete der Thermochemie in unserer Festnummer nicht besser ehren zu können, als indem wir mit Genehmigung des Herausgebers obiger Zeitschrift eine seiner jüngsten Arbeiten in einem möglichst ausführlichem Referate wiedergeben.

den Korper und der Korper, welche mit Wasser oder einem andern Losungsmittel Hydrate (oder analogen Zusammensetzung) ergaben, die im gelosten Zustande bestehen, unbeschadet darum, dass die chemische Dissoziationswärme der gelösten Korper und insbesondere die ihrer Hydrate gemäss dem wirklichen chemischen Dissoziationsverhältnis eines jeden nicht in Betracht gezogen wird.

Diese Veränderungen der chemischen Zusammensetzung werden in die Untersuchung ihrer spezifischen Wärme, der elektrischen Leitfähigkeit und der meisten ihrer Eigenschaften übertragen. Die genaue Untersuchung dieser Zusammensetzung ist noch nicht weit vorgeschritten, trotzdem sie der chemischen Mechanik ein interessantes Feld darbietet.

In allen Fallen weiss man, dass ein Teil der beim Verlauf dieser Erscheinungen aufgebotenen Wärme für die chemischen Transformationen nicht verwendbar ist, was man mit dem Namen »Entropie« bezeichnet. Es ist daher anzuempfehlen, bei einer Vergleichung der Wärmemengen, welche frei werden, die Differenz der Entropien, und zwar bei jeder Temperatur, zwischen dem System der zusammensetzenden Korper und dem System der zusammengesetzten Korper nicht in Betracht zu ziehen, d. h. also, die Differenz der Summen:

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T}$$

Während thatsächlich diese Differenz bisweilen bei der scheinbaren chemischen Wärme bedeutend ist, ist bei der wirklichen chemischen Warme, da die Summen auf den festen Zustand bezogen sind, eine ähnliche Differenz während eines Temperaturintervalles zwischen der Summe der Entropien der Korper, welche das Anfangssystem bilden, und der Summe der Entropien der Korper, welche das Endsystem bilden, im Gegenteil gewohnlich Null oder sehr klein.

Bei der Abschätzung der Voltawärme spielt die scheinbare chemische Warme eine Rolle, welche um die Differenz der Entropien zwischen dem Anfangssystem und dem Endsystem vermindert wird. Man muss sich übrigens erinnern, dass die bei den elektrolytischen Versuchen aufgebotene Wärme sich aus 2 Teilen zusammensetzt: nämlich aus einem veränderlichen, der durch die Wirkung der Widerstande frei wird, und aus einem andern, der bei der Entwickelung einer durch die chemische Reaktion der Elektrolyse bestimmten elektromotorischen Kraft verbraucht wird. Dieser letztere Teil dieser Wärme entspricht der Voltawärme. Im Prinzip entspricht sie besonders der chemischen Wärme; sie umfasst aber, ebenso wie die Arbeit bei der Trennung des Elements in die getrennt betrachtete Verbindung, namentlich im festen Zustande, eine gewisse Menge von komplexer, den Zustandsänderungen (besonders im Losungszustand) entsprechender Arbeit.

Infolge dieses Umstandes ist die Voltawärme weder mit der scheinbaren chemischen Wärme, noch mit der wirklichen chemischen Wärme, so wie ich sie definiert habe, identisch.

Man begreift also, dass die Aenderungen der Entropie der ebenfalls komplexen Anfangs- und Endsysteme und infolgedessen der Ausdruck $T \frac{dE}{dT}$ in der Elektrolyse alle Arten von positiver oder negativer Warme darstellen kann.

Der Ausdruck umfasst alle moglichen physikalischen und chemischen Zustandsveränderungen, und zwar nicht allein bei der wirklichen Temperatur der Versuche, sondern bei allen mitwirkenden Korpern von der absoluten Nulltemperatur bis zu jener wirklichen Temperatur; ferner namentlich die teilweise oder totale Bildung und Trennung der Bestandteile, die während dieses Temperaturintervalles entstehen oder sich zersetzen.

Daher hat man feststellen können, dass die Voltawärme bald gleich der scheinbaren chemischen Wärme, bald kleiner oder grosser als diese sein konnte.

Die Ursachen dieser verschiedenen Werte sind folgende: Die Voltawärme würde gleich der scheinbaren chemischen Wärme sein, wenn die physikalischen Zustandsänderungen des Anfangs- und des Endsystems von derselben Anzahl sind und für die Korper derselben Funktion kompensiert werden, wobei die Anzahl der Moleküle und ihre Kondensation dieselben bleiben; ferner, wenn die spezifische Molekularwärme der Anfangs- und Endlosung gleich sind, und endlich in den komplizierteren Fallen, wenn der Dissoziationszustand der beiden Systeme der gleiche ist.

Wenn man die Wärmemengen, die bei den physikalischen Zustandsänderungen und den Dissoziationen entstehen, entfernt, und wenn man ausserdem annimmt, dass die Summe der spezifischen Wärmemengen bei dem System der im Entstehungszustande und der im Endzustande befindlichen Korper dieselbe ist, so ist die Differenz der Entropien zwischen diesen beiden Systemen bei einer Temperatur T

$$\int \frac{dQ}{T} - \int \frac{dQ'}{T} = 0;$$

die Voltawarme wird daher der scheinbaren chemischen Wärme proportional sein; diese ist übrigens die Summe beider Grossen, also der nicht kompensierten und der kompensierten Warme, und jede dieser Grossen ändert sich in dem Falle, um den es sich handelt, proportional.

Eine Bedingung dieser Art scheint z. B. erfüllt zu werden im Daniell'schen Element, d. h. im Zink-Kupfer-Element, oder auch im Zink-Kadmium-Element, wo die beiden Metalle mit ihren gelosten Sulfaten in Berührung kommen. Die spezifischen Warmemengen der Losungen, das Zink- und Kupfersulfat, sind in Bezug auf dasselbe Verhaltnis zwischen der Anzahl der Moleküle des Salzes und des Wassers, in dem dasselbe gelost ist, nach den Messungen Marignac's ziemlich gleich:

	50 H_2O	100 H_2O	200 H_2O
$ZnSO_4$	0,841	0,908	0,950
$CuSO_4$	0,842	0,915	0,953

Dasselbe müsste jedoch stattfinden in den Fällen, wo die physikalischen Zustandsänderungen der entsprechenden Körper an Zahl verschieden sind, wie es z. B. in einem Element vorkommt, in dem man Silber und Chlorsilber (unlösliche Körper) auf Zink (unlöslich) und Zinkchlorür (löslich) einwirken lässt. Die Reaktion, die die elektromotorische Kraft bestimmt, sucht das Chlorsilber der unlöslichen Körper durch das Chlorzink, den löslichen Körper, zu ersetzen.

Diese Erscheinung wird ausserdem kompliziert, weil die Lösung des Chlorzinks infolge seiner Verbindung mit Wasser unter Wärmeentwickelung stattfindet. Die freiwerdende scheinbare Wärme wächst also von + 3,7 Cal., wenn die vorhandene Wassermenge von 20 H_2O auf 100 H_2O wächst und die elektromotorische Kraft sich in demselben Sinne vermehrt. Hier giebt es weder zwischen den Zustandsänderungen noch zwischen den spezifischen Wärmemengen eine Kompensation. Daraus geht hervor, dass die Voltawärme kleiner ist als die chemische Wärme.

Sie würde grösser sein können, wenn eine Lösung oder eine Umformung des festen Körpers in einen flüssigen, die sich in dem Zeitintervall vollzieht, das zwischen dem absoluten Nullpunkt und der gewöhnlichen Temperatur liegt, mit einer Wärmeaufnahme verbunden wäre, oder wenn ein Metallsalz basische Salze etc. bildete, oder noch, wenn irgend eine durch Elektrolyse gebildete Verbindung kraft einer einfachen Reaktion sich infolge einer augenblicklichen, mehr oder weniger rapiden Dissoziation in zwei Teile spaltete: z. B. Quecksilberoxydul in Quecksilber, und Quecksilberoxyd oder ein Oxydul- oder Oxydsalz in eine lösliche Säure und ein unlösliches basisches Salz, ein unlösliches normales Metallkarbonat, wie z. B. Kupferkarbonat in basisches Karbonat und Kohlensäure, ferner, wenn ein lösliches Karbonat auf Grund des Aetzkalis oder Natrons bei Anwesenheit eines Ammoniaksalzes, wie Azetat oder Chlorhydrat, sich in Ammoniakkarbonat umsetzt, welches sich in einem weit grösseren Grade dissoziiert*) u. s. w. Alle diese Dissoziationen gehen unter Wärmeabsorption vor sich, bei der die Voltawärme gewöhnlich keine Rolle spielt.

Zu dieser Art Wirkungen gehört auch die Bildung der gelösten Hydrate bei Vergrösserung oder Verminderung des Dissoziationszustandes der Systeme, die ihnen vorangegangen sind und infolgedessen auch unter Freiwerden oder Absorption von Wärme, die mit der eigentlichen Voltareaktion nichts zu thun hat; Erscheinungen, die bei der Dissoziation des krystallisierten Hydrates von Schwefelsulfat in den Kältemischungen eine analoge Rolle spielen**).

Die Wirkungen dieser verschiedenen Erscheinungen, die sich zwischen 0° und der gewöhnlichen Temperatur vollziehen, finden sich vereinigt in der Abschätzung der Differenzen der Entropie. Indessen wäre es von der grössten Wichtigkeit, darüber eine genaue Analyse auszuführen, um die Reaktionen kennen zu lernen, die unter den gewöhnlichen Bedingungen, und besonders bei den elektrolytischen Reaktionen, stattfinden.

Ich will es, so weit es möglich ist, thun, indem ich die neuen Versuche zeige, die ich zur genaueren Kenntnis der elektromotorischen Kräfte angestellt habe, welch letztere durch die mittels einfachen Mischungen von Flüssigkeiten zusammengesetzten Zellenelemente entstehen, ohne dass ich, wie man es allgemein macht, auf die Wirkung der freien Metalle oder der metallischen Salze eingehe. Ferner will ich die Beziehungen zwischen diesen elektromotorischen Kräften und den durch ähnliche Mischungen entwickelten Wärmemengen aufstellen.

Ich habe meine Versuche über folgende Systeme ausgedehnt:

1. Reaktion einer freien Säure auf eine freie Base, z. B. Soda oder Ammoniak.

2. Reaktion einer Säure auf ihr Natrium- oder Ammoniaksalz.

3. Reaktion einer gelösten alkalischen Base, z. B. Soda oder Ammoniak, auf das Salz, welches sie mit einer Säure bildet.

4. Reaktion einer Säure auf das Salz einer andern Säure, und speziell auf das Natriumbikarbonat.

5. Reziproke Wirkung zweier ungleich konzentrierter Lösungen auf ein und dasselbe Salz.

6. Einfluss der Atmosphäre und speziell des Wasserstoffgases auf die Elektroden, mit Anwendung auf das Grove-Element.

Anordnung:

Zunächst will ich kurz die Anordnung dieser Versuche angeben, hinsichtlich der Messung der elektromotorischen Kräfte und vor allem hinsichtlich der wirklichen Feststellung der elektrolytischen Zersetzungen, die diese Kräfte bestimmen.

Die eine der Flüssigkeiten wurde in ein äusseres zylindrisches Gefäss, die andere in eine innere poröse Zelle gebracht; das Ganze wurde nach Art des Daniell-Elements angeordnet.

Das Volumenverhältnis der anfänglichen Flüssigkeiten betrug 5 : 1, z. B 250 cm³ im äusseren Gefäss, 50 cm³ im inneren Gefäss. Bei den komplexen Reaktionen betrugen die hinzukommenden Bestandteile 50 cm³ (äusseres Gefäss) und 10 cm³ (inneres Gefäss). Als Elektroden wurden 0,02 mm starke Platinbleche mit je einer Oberfläche von 20 cm² verwendet; die eine Elektrode stand im äusseren, die andere im inneren Gefäss, jedoch möglichst nahe bei einander. Jedes Element stand auf einer dicken Paraffinschicht, und die äusseren Oberflächen wurden sorgfältig trocken gehalten. Die ganze Zelle war also gut isoliert.

Bei diesen Elementen befindet sich der Sitz der chemischen Wirkung, die die elektromotorische Kraft hervorruft, nicht auf den metallischen Elektroden, wie dies bei den gewöhnlichen Elementen (Zink, Kupfer, Eisen, Silber etc.) der Fall ist, sondern in der Wandung des porösen

*) Essai de Mécanique chimique, t. II, p. 712 und p. 232 und folgende.

**) Ibid. t. II, p. 449 und 451.

Gefässes, wo die verschiedenen Flüssigkeiten mit einander in Berührung kommen.

Die Konzentration der verwendeten Flüssigkeiten entsprach im allgemeinen dem Aequivalentgewicht der Säure, Base oder des Salzes, ausgedrückt in Grammen und gelöst in 5 g Flüssigkeit,

$$\frac{E}{5}; \text{ also: } \frac{HCl}{5}, \frac{C_3H_6O_3}{5} \text{ (Milchsäure)};$$

$$\frac{H_2SO_4}{10}, \frac{C_2H_2O_4}{2} \text{ (Oxalsäure)};$$

$$\frac{NaOH}{5}, \frac{NaCl}{5}, \frac{Na_2SO_4}{10}.$$

Bei den Verbindungen nahm man das in Grammen ausgedrückte **Molekulargewicht**:

$$\frac{H_2O_2}{5} \text{ (Wasserstoffsuperoxyd)};$$

$$\frac{C_6H_6O_3}{5} \text{ (Glucose)};$$

$$\frac{C_6H_6O_3}{5} \text{ (Pyrogallussäure) u. s. w.}$$

Man hat die **elektromotorische Kraft** durch die bekannte Derivationsmethode mittels zweier sehr empfindlicher Voltmeter gemessen. Nachdem die Flüssigkeiten in die entsprechenden Gefässe gefüllt waren, wartete man einige Minuten, bis eine regelmässige Osmose eingetreten war, worauf man den Strom schloss. Derselbe blieb jedoch nur so lange geschlossen, als die Ausführung der Messungen dauerte. Jede Messung wurde 2 oder 3 Mal wiederholt. Im allgemeinen waren die Schwankungen der elektromotorischen Kraft während mehrerer Minuten ziemlich gering.

Die Berechnungen haben ergeben, dass ein **Daniell-Element** ungefähr 1,06 Volt ergiebt. Das Volt ist 23,6 Cal. entsprechend angenommen worden.

Systeme der untersuchten Zellen.

1. Wirkung einer freien Säure auf eine freie Base:

Die Base befindet sich im inneren Gefässe, das den negativen Pol bildet, und die Säure im äusseren Gefässe (positiver Pol).

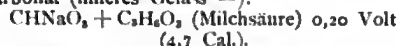
	Wert	
	gefundene Volt	nach der Neutralisations-Wärme berechnete Volt
$NaOH + HCl$, 1 Element	0,45	0,58
$NaOH + HNO_3$	0,56	0,58
$NaOH + H_2SO_4$	0,60	0,67
$NaOH + C_2H_4C_2$ (Essigsäure)	0,48	0,56
$NaOH + C_3H_6O_3$ (Milchsäure)	0,49	0,56
$NaOH + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure)	0,46	0,59
$NaOH + CH_2O_2$ (Ameisensäure), variiert von 0,011 bis 0,08 Polarisation		
$NH_3 + HCl$	0,38	0,53

Die Spannung dieser Zellen wird sehr schnell, aber nicht plötzlich geringer.

Die Ameisensäure bildet eine Anomalie, die zweifellos ihrer Oxydierbarkeit zuzuschreiben ist und welche sie beim Wasserstoff eine analoge Rolle spielen lässt und die Pole umkehrt. Ich komme noch darauf zurück.

2. Wirkung einer freien Säure auf das Salz einer andern Säure.

Man hat sich auf die monobasischen Säuren und auf eine starke Säure (äusseres Gefäss +) beschränkt, welche einem Natriumsalz einer schwachen Säure ausgesetzt ist; etwa ein Bikarbonat (inneres Gefäss —):



$CHNaO_3 + C_3H_6O_3$ (Milchsäure) 0,20 Volt (4,7 Cal.).



$CHNaO_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) 0,19 Volt.

Die Spannung verringert sich um die Hälfte in 1 Stunde (Stromkreis offen).

Die Menge der bei der chemischen Reaktion entwickelten scheinbaren Wärme (alle Körper gelöst) ist 13,5 Cal. — 11,2 Cal. = + 2,4 Cal., die 0,10 Volt entsprechen. Indem man den Zustandsänderungen Rechnung trägt, kann man hierin eine ausreichende chemische Quelle für einen grossen Teil der Volta-Energie finden.

3. Wirkung einer freien Säure auf sein Natriumsalz.

Das Salz befindet sich im inneren Gefäss (—), die Säure im äusseren (+).

	Volt
$NaCl + HCl$	0,13 (3,2 Cal.)
$NO_3Na + HNO_3$	0,15
$Na_2SO_4 + H_2SO_4$	0,24 (5,7 Cal.)
$C_2H_3NaO_2 + C_2H_4O_2$	0,12
$C_3H_5NaO_3 + C_3H_6O_3$	0,13
$C_2Na_2O_4 + C_2H_2O_4$	0,30 (9,1 Cal.)
$CHNaO_2 + CH_2O_2$	0,05—0,14 (Polarisation)
$NH_4Cl + HCl$	0,14 (3,3 Cal.).

Die bekannten thermochemischen Analogieen zwischen den Chlorüren und den salpetersauren Verbindungen, den Acetaten und den Oxalaten bleiben hier bestehen. Indessen ist bei dieser Reaktion keine direkte Beziehung zwischen der scheinbaren chemischen Wärme und der elektromotorischen Kraft vorhanden.

In der That ist bei der Chlorwasserstoff-, Salpetersäure und anderen starken monobasischen Säuren die durch die Mischung der Säuren mit ihren Natriumsalzen frei werdende Wärme in verdünnten Lösungen nach meinen Messungen sehr klein. Bei der Ameisensäure ist diese Wärmemenge etwas grösser, bei 15° etwa + 0,12 Cal.; bei der Essigsäure + 0,08 Cal. (Diese Zahlen beziehen sich auf 1 Molekül, gelöst in 2 Liter.) Diese Werte entsprechen ungefähr bis 0,05 oder 0,03 Volt.

Bei den zweibasischen Säuren, wie Schwefelsäure, bildet sich in den Flüssigkeiten eine gewisse Menge von saurem Salz, dessen Dissoziationszustand sich mit der Verdünnung ändert, und diese Erscheinung wird nach meinen Messungen von einer Wärmeabsorption begleitet, die je nach der Verdünnung variiert: von — 1,23 Cal. ($HNaSO_4$ = 2 l) bis — 0,80 Cal. ($HNaSO_4$ = 10 l) bei einer Temperatur von 15°. Da die spezifische Molekularwärme der Bisulfatlösung übrigens nach

Marignac die Summe derjenigen seiner Verbindungen übersteigt, um ungefähr 20 Einheiten pro Molekül $HNaSO_4$, so geht daraus hervor, dass die Wärmeabsorption an absolutem Wert mit wachsender Temperatur zunimmt, bis sie gegen 100° um das Doppelte beträgt, während sie sich bei abnehmender Temperatur bei 0° etwa bis 1,1 Cal. verringert.

Die Bildung von Natriumbioxalat entspricht gleichfalls einer Wärmeabsorption von — 0,78 Cal. für $C_2NaNO_4 = 1$ l.

Wir begegnen hier also neuen Beispielen, bei welchen eine scheinbare endothermische Reaktion einer bemerkenswerten elektromotorischen Kraft entspricht. Indessen ist es nicht zweifelhaft, dass hier eine wirkliche und messbare Kombinationswärme vorhanden ist, wenigstens bei der Bildung des sauren Salzes, das in den festen Zustand zurückgeführt wird; im gelösten Zustande jedoch wird diese Kombinationswärme durch die ungleiche Grösse der Lösungswärmen von 3 bei der Reaktion teilnehmenden Körpern ausgedrückt.

Nach meinen Beobachtungen erfolgt thatsächlich die Bildung von festem Bisulfat mit seinen festen Verbindungen nach der Formel:



$$H_2SO_4 + Na_2SO_4 = 2\ HNaSO_4,$$

es werden frei + 8,1 Cal.

Dasselbe gilt vom Bioxalat:



$$C_2H_2O_4 + C_2Na_2O_4 = 2\ C_2HNaO_4,$$

es werden frei + 1,9 Cal.

Die Verbindung der Säure mit seinem neutralen Salz würde also bis zu einem Punkte die Entwickelung der Energie, die durch die elektromotorische Kraft dargestellt wird, hindern.

Diese Auslegung scheint jedoch nicht annehmbar zu sein, da man der elektromotorischen Kraft Rechnung tragen muss, welche bei der Reaktion der starken monobasischen Säuren auftritt, wie bei der Einwirknng von Chlorwasserstoffsäure auf Chlornatrium oder der Salpetersäure auf salpetersaures Natrium etc.

Höchstens könnte man hier die Bildung von gewissen Hydratsalzen in gelöstem Zustande annehmen. Jedenfalls darf man nicht vergessen, dass man die Entropie, welche bei diesen Berechnungen eine Hauptrolle spielt, alle mehr oder weniger bekannten Kombinationserscheinungen zwischen Säure, Salzen und Wasser von 0° absoluter bis zur gewöhnlichen Temperatur in Rechnung ziehen muss.

4. Wirkung einer freien Base auf ein Salz derselben Base.

Die Base ist im inneren Gefäss (—), das Salz im äusseren (+).

$NaOH + NaCl$	0,39 (9,2 Cal.)
$NaOH + NO_3Na$	0,39
$NaOH + Na_2SO_4$	0,13 (3,1 Cal.)
$NaOH + C_2H_3NaO_2$	0,20 (4,7 Cal.)
$NaOH + C_3H_5NaO_2$	0,20
$NaOH + C_2Na_2O_4$	0,11
$NaOH + CHNaO_2$	0,19
$NH_3 + NH_4Cl$	0,24

Die gewöhnlichen thermochemischen Analogieen zwischen den salpetersauren Verbindungen und den Chlorüren, sowie zwischen den Acetaten und den Milchsäureverbindungen sind zwischen diesen Ziffern beobachtet.

Man wird bemerken, dass gewisse der durch Wasser am wenigsten trennbaren Salze diejenigen sind, welche die schwächsten elektromotorischen Kräfte haben.

In jedem Falle sind die Wärmemengen, welche durch die Reaktion der vorhergehenden Gemische im Kalorimeter entwickelt werden, nach meinen Versuchen unbedeutend.

5. Reciproke Wirkung zweier ungleich konzentrierter Lösungen auf ein und dieselbe Verbindung.

Ich nahm 2 Lösungen von Natriumchlorür, wie $NCl + 10\ H_2O$ (im inneren + Gefäss) und $NaCl + 200\ H_2O$ (im äusseren — Gefäss). Die elektromotorische Kraft betrug im Mittel bei 20° 0,12 Volt (+ 2,8 Cal.).

Indessen ist die thermische Erscheinung, die bei der gewöhnlichen Temperatur für das Gemisch zweier wirksamen Flüssigkeiten beobachtet werden kann, endothermisch, und zwar ist für die oben erwähnten Konzentrationen und Temperatur nach meinen speziellen Versuchen $Q = -0{,}74$ Cal. Jedoch ist dieser Wert mit der elektromotorischen Kraft nicht direkt vergleichbar.

Thatsächlich ist die Verdünnungswärme eine komplexe Resultante, die mit der Temperatur schnell wechselt. Ich habe übrigens gezeigt, dass diese Veränderungen aus den spezifischen Wärmemengen der Lösungen berechnet werden können. (Essai de Mécanique chimique, t. I, p. 125.) Diese letzteren scheinen mit der Bestimmung einer gewissen Anzahl von Wassermolekülen, die sich mit dem Salzmolekül verbunden haben, in Wechselbeziehung zu stehen. Obgleich diese Veränderungen der spezifischen Wärmemengen langsam vor sich gehen, verursachen sie doch infolge der Temperaturerhöhung einen Zeichenwechsel des thermischen Vorganges.

Thatsächlich würde nach den bekannten Messungen der spezifischen Wärmemengen die Wärme, welche durch die vorhergehende Verdünnung frei wird, bei 50° Null werden; ein Ergebnis, das mit den Versuchen von Colson*) übereinstimmt; alsdann würde sie positiv sein und würde bei 100° einen Wert von etwa + 1,5 Cal. erreichen.

Wie dem auch sein mag, tritt bei der gewöhnlichen Temperatur eine Abkühlung ein, d. h. ein Verlust an Energie, deren Ersatz durch das umgebende Mittel langsam bewirkt wird.

Im vorliegenden Falle könnte der chemische Ursprung der Energie, die durch die elektromotorische Kraft umgesetzt wird, innerhalb der Flüssigkeit in dem Vorhandensein eines Hydrates von der Ordnung des wohlbekannten kristallisierten $NaCl + 2\ H_2O$ gesucht werden, einer Verbindung, deren Umformung in den festen Zustand ungefähr 4 Cal. ergeben würde, gemäss den Analogieen der analogen Hydrate des Natriumbromürs. Ein ähnliches Hydrat besteht wahrscheinlich im Zustande der partiellen Dissoziation

*) Comptes rendus, t. CXXXIII, p. 1209, décembre 1901.

innerhalb der Flüssigkeiten, und seine Menge variiert mit der Verdünnung.

Dies ist jedoch eine ziemlich unsichere Hypothese, besonders wenn elektromotorische Kräfte frei werden, die bei der Reaktion des Natriums auf die neutralen Salze dieser Base beobachtet worden sind. Es dürfte hier gleich angebracht sein, diesem Umstande Rechnung zu tragen, dass die Entropie der Bildung aller Verbindungen entspricht, die sich innerhalb des Intervalles der gewöhnlichen Temperatur und dem absoluten Nullpunkt bilden können.

Elektrolytische Abnutzung.

Die in den vorhergehenden Versuchen konstatierten elektromotorischen Kräfte befinden sich im statischen Zustand, d. h. auf die Zellenelemente wird bei einem nur während einiger Augenblicke geschlossenen Strome keine äussere elektrolytische Wirkung ausgeübt.

Es handelt sich nun darum, zu prüfen, ob Zellen, welche aus den flüssigen Gemischen von Säuren, Basen und Salzen von der Ordnung derjenigen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht worden, bestehen, für eine merkliche elektrolytische Abnutzung empfänglich sind, d. h. die fähig sind, eine fortgesetzte äussere chemische Arbeit von bemerkenswerter Grösse zu liefern.

Ich habe zu dieser Untersuchung benutzt:

Die Elektrolyse von angesäuertem Wasser, wobei Wasserstoff und Sauerstoff an den Platinelektroden in der Wollaston-Zelle frei werden bei gewöhnlichem Druck und selbst bei einem Druck von einigen Millimetern; eine Reaktion, die im Minimum eine elektromotorische Kraft von ungefähr 1,6 Volt erfordert; dieselbe Elektrolyse mit einem Körper, wie Pyrogallussäure, der imstande ist, am positiven Pol Sauerstoff zu absorbieren, dem Wasserstoff aber gestattet, sich am negativen Pole abzusetzen, was im Minimum eine elektromotorische Kraft von 0,8 Volt, d. h. um die Hälfte weniger, erfordert.

Endlich die elektrolytische Scheidung des Natriumsulfats in Säure und Base. Ich will die Versuche, die ich mit diesen Zellenelementen angestellt habe, hier kurz wiederholen:

1. zunächst eine Zelle, die aus 2 ungleich konzentrierten Lösungen desselben Salzes besteht, und zwar $NaCl + 10\ H_2O$ an dem einen Pol und $NaCl + 200\ H_2O$ am andern Pol.

Da die E. M. K. eines Elementes 0,12 Volt beträgt, habe ich nacheinander eine zusammengesetzte Zelle von 24 bis 48 dieser Elemente gebildet, wodurch die E. M. K. auf 5,7 Volt erhöht, die fast das 4 fache derjenigen beträgt, die zur Zersetzung des Wassers in analogen Zellen wie der Daniell-Zelle nötig ist, d. h. Zellen, welche aus Metallen und ihren Salzen und porösen Gefässen zusammengesetzt sind.

Die aus 2 Natriumchloridlösungen bestehenden Zellen haben nun kein sichtbares Anzeichen von Elektrolyse gegeben, sei es mit angesäuertem Wasser, selbst bei einem reduzierten Druck von 0,01 mm und unter Hinzufügung von Pyrogallussäure im Voltmeter, sei es mit dem mit Lackmus gefärbten Natriumsulfat. Dieses Nichtvorhandensein von scheinbarer chemischer Einwirkung und elektromotorischen Kräften muss den Ursachen zugeschrieben werden, die die Entstehung eines regelmässigen Systems verhindern, wie den inneren Widerstand der Zelle und die Langsamkeit der Reaktionen, die infolge eines langsamen Mischens der Flüssigkeiten durch das poröse Gefäss hindurch die E. M. K. bestimmen.

Obgleich die E. M. K. der wirksamen Zelle sich nur langsam vermindert und während einer langen Zeit grösser bleibt als diejenige, die zur Zersetzung des Wassers erforderlich ist, ist es nicht gelungen, den Verbrauch einer äusseren Elektrolyse festzustellen.

Die Voltaarbeit innerhalb einer gegebenen Zeit war zu gering, um die Wirkungen zu kompensieren, die hinzukommen sowohl beim Transport der Ionen nach ihren Elektroden und bei ihrer Wiedervereinigung durch Transport und Diffusion der gelösten Körper, als auch beim langsamen Verlust der Gase, die durch den Elektrolyten in die darüberliegende Atmosphäre übergehen.

Es ist also hier keine theoretische Frage, sondern folgende Thatsache vorhanden:

Die reciproke Wirkung zweier ungleich konzentrierter Lösungen ein und desselben neutralen Körpers, wie Natriumchlorür, eines Körpers, der keine chemische Reaktion von irgend welcher Intensität aufweist, wie in dem wirklichen Beispiel, scheint nicht von der Art zu sein, eine für elektrolytische Zersetzungen wirksame Energie zu erzeugen.

2. Wirkung einer Säure auf ein Alkali, Natrium.

Die elektromotorischen Kräfte sind weiter oben angegeben worden. Es sind elektrolytische Versuche ausgeführt worden mit Schwefelsäure (12 Elemente = 7,2 Volt, fallend bis auf 5 Volt am Ende des Versuchs); mit Salpetersäure (6 Elemente = 3,4 Volt); mit Oxalsäure (12 Elemente = 5,5 Volt); mit Milchsäure (12 Elemente = 5,9 Volt). In keinem Falle ist jedoch gelungen, das geringste Anzeichen von äusserer Elektrolyse im Voltameter zu beobachten. Man sieht, dass die Spannung dieser Zellen ziemlich rasch sinkt. Am Ende der Versuche hatte sie sich indessen selbst in ungünstigsten Fällen nicht um ein Drittel vermindert. Diese Zellen waren also ohne allen merkenswerten elektrochemischen Verbrauch, trotz der Grösse und des hauptsächlich chemischen Ursprungs ihrer E. M. K.

Die Langsamkeit, mit der das Natriumsulfat, welches sich in der Wandung des porösen Gefässes bildet, in die Flüssigkeit diffundiert, spielt hier ohne Zweifel eine Rolle.

3. Wirkung einer Säure auf ihr Natriumsalz.

12 Elemente des Systems $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ (2,9 Volt) und 12 Elemente $C_4Na_2O_6 + C_4H_6O_6$ (3,6 Volt) haben keine merkenswerte Elektrolyse ergeben.

4. Wirkung einer Säure auf das Natriumbikarbonat.

Milchsäure. 24 Elemente (4,8 Volt) und

48 Elemente (9,6 Volt) haben ebenfalls kein sichtbares Resultat ergeben. Ebenso Oxalsäure und Ameisensäure mit demselben Salz.

5. Wirkung des Natriums auf ein Natriumsalz.

Mit Natriumsulfat und ameisensaurem Natrium negative Resultate.

Aus den 5 Versuchsreihen geht die Thatsache hervor, dass die oft bedeutenden E. M. K., die durch die Vereinigung einer grossen Anzahl von Zellenelementen erzeugt werden und aus einfacher Reaktion der Neutralisation (oder analog) bestehen, nur ungenügende äussere elektrolytische Erscheinungen ergeben, als dass sie in der physiologischen Chemie zur Geltung kommen könnten.

R.

Die Zersetzung von Wasserdampf durch den elektrischen Funken. D. L. Chapman und F. Austin Lidbury. (J. chem. Soc. 81/82, 1301.)

Die Versuche erinnern an diejenigen, welche über die Wirkung des elektrischen Funkens bereits am Ende des 18. Jahrhunderts und vor der Entdeckung der galvanischen Elektrizität angestellt worden sind. Die Verfasser liessen durch Wasserdampf hindurch elektrische Funken schlagen und beobachteten dabei zunächst eine Zersetzung des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff, der sich einer Wiedervereinigung dieser beiden Komponenten zu Wasser anschloss. Aehnlich wie bei der Elektrolyse flüssigen Wassers ist das Bestreben der beiden Gase vorhanden, sich zu trennen und sich an verschiedenen Teilen des Rohrs anzusammeln. Der Unterschied gegen die Zersetzung von flüssigem Wasser besteht jedoch darin, dass eine Trennung in der Richtung der Pole nicht stattfindet, dass also nicht an einem Pole eine Ansammlung von Wasserstoff, am anderen eine solche von Sauerstoff erfolgt, sondern dass merkwürdigerweise um beide Elektroden sich eine Hülle von Wasserstoff bildet, dass sich der Sauerstoff hingegen in der Mitte zwischen beiden Elektroden ansammelt. Die Schwierigkeiten, die der Trennung durch Konvektionsströme und Diffusion erwachsen und die zuletzt zu einer Wiedervereinigung führen, treten solange ein, bis sich als Resultat von Trennung und Wiedervereinigung ein gewisser Gleichgewichtszustand einstellt. Die ganzen Erscheinungen bei den Versuchen, insbesondere bei der Ansammlung der Gase, sind derartige, dass eine Erklärung derselben durch die Theorie der Elektrolyse von Flüssigkeiten nicht möglich ist, und es zeigt sich, dass diese Theorie durch die Versuche insofern einen Stoss erlitten hat, als sie damit eine bedeutende Einschränkung erfährt. Ob sie in ihrer jetzigen Fassung überhaupt falsch ist oder ob für Körper in gasförmigem Zustand andere Verhältnisse obwalten, das müssen erst weitere Versuche lehren. N.—

Elektrolyse von Silbernitrat. A. Leduc. (Journal de Physique, 1903. 4. 561.)

Diese Untersuchungen haben für die Konstruktion von Silber-Voltametern grundlegende Bedeutung, und sie ergaben, dass ein Coulomb nicht immer genau die gleiche Silbermenge abscheidet. Die letztere schwankt im Gegenteil sehr je nach dem Säuregrad der Lösung, der sich im Laufe der Elektrolyse fortwährend ändert. Es zeigte sich jedoch, dass es recht wohl möglich ist, konstante Mengen zu erhalten. Zu diesem Zwecke ist es nötig, eine neutrale Lösung zu verwenden, die hinreichende Konzentration besitzen muss. Ferner darf die Temperatur nicht über einen gewissen Grad steigen und die Stromdichte an der Anode muss möglichst gering gehalten werden. Bei Beachtung dieser Kautelen tritt an der Anode keine Säurebildung ein, und die Mengen abgeschiedenen Silbers sind hinreichend konstant. Eine absolute chemische Reinheit des Bades ist nicht nötig; sie ist bei Einhaltung der vorstehenden Gesichtspunkte ohne Einfluss, und selbst stärkere Verunreinigungen üben nur einen geringen Einfluss aus. Für das Silber-Voltameter wurde als elektromotorische Gegenkraft 0,03 Volt gefunden. N.—

Der physikalische Charakter metallischer Niederschläge. C. F. Burgess und C. Hambuechen. (Electrochem. Industry, I, No. 6, pp. 204—208, 1903).

Wenn ein Metall elektrolytisch niedergeschlagen wird, so geht es aus dem Zustand, in dem es sich in der Lösung befindet, durch die Einwirkung des Stromes in festen Zustand über. Wie nun ganz allgemein bei einem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine Substanz eine krystallinische Struktur annimmt, deren Form von den verschiedenartigsten Faktoren beeinflusst wird, so hängt es auch hier von den mannigfachsten Umständen ab, welche Form der Niederschlag annimmt. Wenn derselbe auch dem unbewaffneten Auge amorph erscheint, so kann man doch mit Hilfe des Mikroskops nachweisen, dass er aus einem System von neben einander liegenden winzigen Krystallen besteht. Man beobachtet nun die verschiedenartigsten Formen, schwammige und fast gallertartige Massen oder aber grob krystallinischen, dichten Bau und natürlich auch alle Zwischenstufen. Manchmal, wenn der Strom, die Lösung und das Metall selbst geeignet sind, trifft man auf Bildungen, die mit ihrem verzweigten Bau an pflanzliche Organismen erinnern.

Nun ist eine genauere Untersuchung der hierbei wirksamen Verhältnisse nicht nur von Interesse, sondern auch von grösster praktischer Bedeutung, da es ja in der industriellen Praxis stets darauf ankommt, derartige verzweigte Bildungen zu vermeiden und vielmehr einen gleichmässigen, dichten Niederschlag zu erzielen. Die Faktoren, die man zu diesem Zwecke in geeigneter Weise regulieren muss, sind: Chemische Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Lösung, Stromdichte und Zirkulation.

Was zunächst die chemische Zusammensetzung, den wichtigsten dieser Faktoren, anbelangt, so ist es ja bekannt, dass der Nieder-

schlag eines Metalles verschiedenartig ausfällt, je nachdem es sich um die Lösung eines Nitrats, Sulfats, Chlorids oder anderen Salzes des betreffenden Metalles handelt. Auch kann man durch geeignete Zusätze häufig den Charakter des Niederschlages beeinflussen. So kann man z. B. durch Hinzufügung von Aluminiumsulfat zu Zinksulfat die Qualität des Zinkniederschlages ganz bedeutend verbessern. Eine ähnliche Wirkung lässt sich durch Hinzufügung einer ganz kleinen Menge Gelatine zu einer Nickelplattierungslösung erreichen. Allerdings giebt es bisher nur wenige Leitprinzipien, nach denen man sich bei der Wahl dieses Zusatzes richten könnte. Man möchte annehmen, dass die Lösung selbst, entsprechend dem sich ausscheidenden Niederschlage, eine bestimmte physikalische Struktur besitzt, am ehesten wohl einen zellenartigen Bau. Auch scheint alles darauf hinzudeuten, dass die Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung zu der Güte des Niederschlages in irgend welcher Beziehung steht. Eine interessante Beobachtung hat in dieser Richtung auch kürzlich C. J. Zimmermann gemacht. Derselbe hat festgestellt, dass, je nachdem eine Zinksulfatlösung durch Auflösen von Krystallen von Zinksulfat in Wasser oder aber durch Auflösen von reinem Zink in verdünnter Schwefelsäure bei sonst gleichen Bedingungen hergestellt war, der Zinkniederschlag ganz erheblich verschieden war. Aehnliche Beobachtungen sind auch an Eisensulfatlösungen angestellt worden. Aucb Kochen und darauffolgendes Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur kann den Charakter des Niederschlags ganz bedeutend beeinflussen.

Die Wirkung der Konzentration, der Temperatur und der Stromdichte ist sorgfältiger untersucht worden als die der chemischen und physikaliscben Natur der Lösung. Bei dem Niederschlagen von Metallen ist es nicht nur von Wichtigkeit, dass der Ueberzug fest und gleichförmig ist und dass die Metallteilchen unter einander gut zusammenhängen; auch zwischen diesen Teilchen und den zu überziehenden Metallflächen muss gute Adhäsion stattfinden. Zu diesem Zwecke ist natürlich grösste Sauberkeit der Oberflächen erforderlich; auch von der Natur der beiden Metalle hängt das gute Gelingen in gewissem Grade ab.

Der Umstand, dass gewisse Metallkombination für einander grössere Affinität besitzen als andere, wie dies sich bei der Darstellung von Metalllegierungen zeigt, scheint sich auch in der grösseren oder geringeren Adhäsion des Metallniederschlages an dem damit überzogenen Metall zu äussern. Vielfacb begegnet man sogar der Ansicht, dass das beste Haften durch die Bildung einer wirklichen Metalllegierung an der Grenzfläche der beiden Metalle bedingt wird, eine Ansicht, die durch mikroskopische Untersuchung gewisser Niederschläge bekräftigt wird. Jedoch glauben die Verfasser nicht, dass man diese Legierungen als eine allgemeine Erscheinung ansehen dürfe; einmal nämlich sind viele Fälle guten Adhärierens bekannt, wo eine solche sich nicht nachweisen lässt, und ferner werden manche Niederschläge mit der Zeit loser, während das Haften im Gegenteil immer fester werden müsste, wenn wirklich eine Legierung vorläge, die ja immer weiter fortschreiten müsste. Einleuchtender erscheint es, dass die rein physikalische Kohäsion zweier Metallpartikelchen, die miteinander in Berührung kommen, der ausschlaggebende Faktor ist. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, für eine möglichst grosse Kontaktfläche zu sorgen, und so ist es auch zu erklären, dass an rauhen Oberflächen, die doch eine grössere wirksame Fläche darstellen als glatte, ein Metallniederschlag fester haftet als an anderen. Auch die Natur des Elektrolyten spielt hierbei eine wichtige Rolle, da eine an der zu überziehenden Fläche gut adhärierende Lösung natürlich in alle Poren und Spalten eindringt und dort einen Niederschlag bilden kann, während im anderen Falle der Niederschlag diese Höhlungen überbrückt und daher nicht so gut haften kann. Man muss daher dafür sorgen, dass der Elektrolyt die Metallfläche gut »benetzt«. Die Molekularattraktion zwischen Metall und Lösung kann auch durch Zufügung gewisser löslicher Substanzen erhöht werden. Wenn man z. B. Aluminium in eine Kupferchloridlösung taucht, so ist der so erhaltene Niederschlag von Kupfer sehr wenig adhärierend; nimmt man aber eine alkoholische Lösung derselben Kupferverbindung, so bekommt man einen sehr festen Ueberzug. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung würden wohl zur Aufstellung von leitenden Prinzipien für die Wahl von Plattierungslösungen führen.

Ganz allgemein nimmt die Adhäsion und Glätte von Metallniederschlägen mit der Zeit ab und wird die Oberfläche schliesslich rauh. Auch bilden sich vielfach Gruben oder Furchen, was dadurch vermieden werden kann, dass man die Lösung gehörig unterrührt. Durch die Anwesenheit von isolierenden Teilchen können ferner Durchbohrungen der Metallfläche entstehen; häufig kommt dies von Gasbläschen, die an der Oberfläche frei werden, weswegen man entweder durch Wahl einer geeigneten Lösung oder durch Schütteln und Rühren deren Bildung verhindern muss.

Ein fernerer Uebelstand, dem man häufig begegnet, ist der, dass (wie es besonders beim Abscheiden von Nickel sich fühlbar macht) der Niederschlag sich zusammenkrümmt, wenn er eine gewisse Dicke überschritten hat oder wenn das Metall nachträglich erhitzt oder in anderer Weise behandelt wird. So nimmt man ja an, dass ein elektrolytischer Nickelüberzug auf einem Thermometergefäss das Glas so stark zu komprimieren im Stande ist, dass die Quecksilbersäule in die Hohe steigt. A. G.

Der Prozess Conley zur Fabrikation von Stahl. (L'industrie électrochimique, 1903, No. 1 u. 2, S. 3).

Ueber die Kosten bei der Herstellung von 100 Tonnen Stahl auf elektrischem Wege nach

der Methode von Conley werden folgende Angaben gemacht:

5000 PS (75 Fr. per Jahr) pro Tag	1 250 Fr.
30 Tonnen Coaks à Tonne Fr. 10,—	300 „
200 Tonnen Erz, 65 procentig, à Tonne Fr. 17,50	3 500 „
Reparaturen und Unterhaltung	250 „
Arbeitskräfte	625 „
	5 925 Fr.

Diese Berechnung ergiebt als Preis für eine Tonne Stahl 59 Fr. 25 Cts. Es ist hierbei jedoch zu bemerken, dass in vorstehender Kalkulation alle Preise auf diejenigen, wie sie in Buffalo üblich sind, bezogen sind. Ein neuerer von Conley konstruierter Ofen, dessen Hauptvorzug darin besteht, dass er in einer Stunde betriebsfertig sein kann, ergiebt folgende Resultate in Bezug auf Stahl, wobei zu bemerken ist, dass dieser letztere Tiegel-Gussstahl feinster Sorte ist, während der erstere gewöhnlicher Stahl in Blöcken ist.

Für die Herstellung von 24 Tonnen Stahl während 24 Stunden wird in Bezug auf die Kosten folgende Berechnung aufgestellt:

Kraftverbrauch 1250 PS	312,50 Fr.
12 Tonnen Eisen, à Tonne 140 Fr.	1680,— „
12 Tonnen Zuschlag, à Tonne 80 Fr.	960,— „
Arbeitskräfte	325,— „
Unterhaltung	135,— „
	50,3402 Fr.

Es würde sich also die Tonne Stahl bei dieser Art der Herstellung auf 141,77 Fr. stellen. Der Prozess Conley ist Eigentum der »Electric Furnace Company«, welche voriges Jahr mit einem Kapital von einer Million Francs in New-York gegründet wurde und welche in Elisabeth-Town eine Anlage von 8000 PS errichtet. Eine andere Gesellschaft, die »Messina Electric Steel Company« will in Messina eine Anlage erstehen lassen. Das Kapital derselben beträgt 2 500 000 Francs.

N.—

Elektrolytische Reduktion von Bleiglanz. H. Becker. (L'Industrie électrochimique 1903 7. 7. 1.)

Die Abhandlung beschäftigt sich mit einer Besprechung der elektrolytischen Reduktion des Bleiglanzes, welche von M. P. G. Salomon herrührt und gegenwärtig zu Niagara-Falls von der Electrical Lead Reduction Co. ausgeführt wird. Diese Methode geht vom Bleiglanz aus und bezweckt, Bleiglätte, Bleisuperoxyd und Mennige zu gewinnen. Die Herstellung dieser Produkte geht in zwei Phasen vor sich. Beim ersten wird das Schwefelblei durch den an der negativen Elektrode erzeugten Wasserstoff in schwammiges Blei und in Schwefelwasserstoff zersetzt, im zweiten wird das schwammige Blei durch Erhitzen oder Luftzutritt oxydiert. Bei dem Prozesse dient als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure (10 procentig). Der Strom, der durch 48 Bäder hindurchgeleitet wird, hat eine Spannung von 130 Volt, sodass auf jedes Bad 2,7 Volt kommen. Die Pferdekraftstunde liefert 900 g Blei, was einem elektrischen Rendement von 85,5 pCt. entspricht. Die Dauer einer Operation belauft sich auf 5 Tage. Die Reduktion ist niemals eine vollständige; es bleiben immer 5—8 pCt. des Bleiglanzes unreduziert. Die Umwandlung von Bleischwamm in Bleiglätte dauert 1½ bis 2 Stunden, die in Bleiweiss hingegen 24 Stunden. Ueber die weitere Verwendung des Schwefelwasserstoffes bei dem genannten Verfahren fehlen alle weiteren Angaben, und der Verfasser schlägt deshalb vor, ihn zur Darstellung von Schwefelsäure zu verwenden.

N.—

PATENTBESPRECHUNGEN.

Pressform-Mundstück zur Herstellung von Stromsammlerplatten. — Dr. Arsène d'Arsonval in Paris und Georges Vaugeois in Billancourt, Seine. — D. R. P. No. 131792.



Fig. 62.

Das Mundstück besteht aus zwei Schrauben mit tiefgeschnittenem Gewinde von dreieckigem oder rechteckigem Querschnitt. Diese Schrauben *a* sind mit Ausschnitten versehen, mit welchen sie sich auf kantige Vorsprünge b^1 des sie aufnehmenden Rahmens *b* legen.

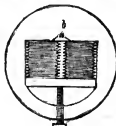


Fig. 63.

Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode. — Firma W. C. Heraeus in Hanau. — D. R. P. No. 132588.

Eine Anzahl von Platinstiften sind der Reihe nach in eine als Hülle für den aus anderem Metall wie Quecksilber bestehenden Stromzuleiter dienende Glasröhre eingeschmolzen. An die herausragenden Enden wird ein an der Glasröhre anliegendes dünnes Platinblech angeschweisst. Eine grössere Elektrodenoberfläche erzielt man, wenn man zwischen mehreren Elektroden dieser Art Platinfolien oder Platindrahtnetze ausspannt.

Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenhaken. — Sally Marxsohn in Gross-Geran und Henry Welte in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 132613.

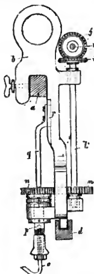


Fig. 64.

Der Hänger *b* ist auf zwei über einander angeordneten Warenstangen *a*, *d* seitlich verschiebbar und senkrecht anhebbar gelagert. Die Umdrehung der Welle *p* des Warenhakens *o* wird durch eine vom Hänger isolierte, durch seitliche Verschiebung des Hängers von der allen Hängern gemeinschaftlichen Treibwelle *l* wegrückbare Antriebsvorrichtung bewirkt, und zwar in der Weise, dass die Treibwelle l vermittelst der Kegelräder *i*, *j* eine Welle *k* in Umdrehung versetzt, welche ihre Bewegung mittelst der aus Isolierstoff hergestellten Zahnräder *m*, *n* auf die Hakenwelle *p* überträgt. Die Stromzuführung von dem Hänger *b* zur Hakenwelle *p* erfolgt mittelst eines auf einer Metallscheibe der letzteren schleifenden Metallstabes *q*, welcher seiner Abnutzung entsprechend in einer Führung *r* des Hängers senkrecht verstellbar gelagert ist.

Sammlerelektrode, deren Masseträger aus von einem Metallrahmen umschlossenen, durch kleine Zwischenräume von einander getrennten Metalllamellen besteht. — Donato Tommasi in Paris. — D. R. P. No. 132624.

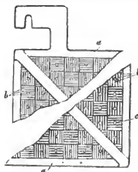


Fig. 65.

Die Elektrode besteht aus Metalllamellen *b*, die gruppenweise angeordnet und von einem Metallrahmen *a* umschlossen sind. Die Lamellen zweier benachbarter Gruppen stossen ohne Zwischenschaltung stärkerer Lamellen rechtwinklig gegen einander und sind eng mit einander verbunden, so dass eine in allen Teilen zusammenhängende gleichförmige Platte gebildet wird, über welche sich die Ausdehnung nach zwei Richtungen hin gleichmässig verteilt. Um den Umlauf des Elektrolyten günstiger zu gestalten, können die Lamellengruppen Hülsen *c* erhalten, welche von wirksamer Masse frei bleiben und Durchgänge für den Elektrolyten bilden.

Thermo-elektrische Batterie. — Léon Bénier in Paris. — D. R. P. No. 132924.

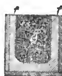


Fig. 66.

Es giebt Thermobatterien, bei welchen jedes Elementenpaar durch vier Platten gebildet wird, von denen zwei der Erzeugung des elektrischen Stromes und zwei der Leitung dienen.

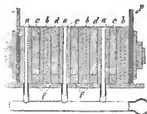


Fig. 67.

Durch die Erfindung soll nun die Verwendung pulverförmiger oder geschmolzener Körper als elektromotorisch wirksamer Stoffe ermöglicht werden. Zu

diesem Zweck werden zwischen die beiden leitenden Platten *a* und *b* (die warme und die kalte) isolierende Füllungen *f* in Form eines U fest eingepresst, in deren Höhlung die beiden erzeugenden Platten *c* und *d* (positiv und negativ) sitzen.

Die Heizung und Kühlung der leitenden Platten geschieht mit Hülfe im Innern derselben angebrachter Kanäle.

Aus einzelnen Lamellen bestehende Anode. — Maurice d'Andrimont in Lüttich. — D. R. P. No. 133350.

Beliebig viele Lamellen sind an ihrem oberen Ende durch eine Elektrizität gut leitende Metallstange und an ihrem unteren Ende durch eine aus unlöslichem, nichtleitendem Stoff bestehende Stange verbunden. Um eine unmittelbare Berührung zwischen den Lamellen zu verhindern, sind diese durch unlösliche und gewöhnlich nichtleitende Muffen von einander getrennt, welch letztere jedoch vollständig oder teilweise durch schlecht- oder gutleitende ersetzt werden können, sodass man den elektrischen Strom nach Belieben kreisen lassen kann. Wenn die Vorrichtung gross ist, so kann man, um die nötige Steifigkeit der Anodenform zu erzielen, die Lamellen an verschiedenen Stellen in der eben beschriebenen Weise mit einander durch Stangen und Muffen verbinden.

ALLGEMEINES.

Ueber die Verwendbarkeit des Aluminiums in der Stearinindustrie schreibt P. Pastrovich im »Chem. Central-Blatt« 1903, No. 1, S. 63: Die meisten der in der Stearinindustrie verwendeten Gerätschaften werden bekanntlich aus Kupfer oder Kupferlegierungen angefertigt, weil diese von allen anderen technisch verwendbaren Metallen noch am besten der Einwirkung der Fettsäuren widerstehen. Unter Hinweis auf frühere Laboratoriumsversuche von Donath (Dingl. Pol. J. 295. 18; C. 95. II. 589) berichtet Verf. über Versuche aus der Praxis, die das Aluminium als das Metall par excellence der Stearinindustrie erscheinen lassen.

Schutzmittel gegen die Zerstörung eiserner Rohre durch Elektrolyse. Shelton in Philadelphia hat den Vorschlag gemacht, die unterirdisch verlegten Gas- und Wasserleitungsrohre dadurch vor dem zerstörenden Einfluss der Elektrolyse zu schützen, indem man sie mit einer Schichte von Zement (6 bis 19 mm dick) umgiebt. Zur Ausführung dieses Verfahrens würde sich nach seiner Meinung am besten ein rohrförmiger Mantel mit Einlassöffnungen eignen, der über das Rohr befestigt wird und in welchen mittels eines Schlauches und Trichters die flüssige Zementmasse aus einem oberhalb der Rohrgrube fahrenden Wagen zufliesst.

(El. Eng., 24. 4. 1903.)

Explosion von Aluminiumstaub. Eine solche ereignete sich am 25. März in dem neu erbauten Aluminiumstampfwerke einer mittelfränkischen Bronzefarbenfabrik. Die Ursachen dieser Explosion konnten bisher nicht festgestellt werden. Es wurden 4 Arbeiter hierbei schwer verletzt, 2 erlitten leichtere Verletzungen. Die durch diese Explosion hervorgerufenen Sachbeschädigungen sollen beträchtlich sein.

Von der Internationalen Atomgewichts-Kommission. Der Internationale Ausschuss von Chemikern, der im Jahre 1900 hauptsächlich auf Anregung der deutschen Wissenschaft zur Bestimmung der Atomgewichte eingesetzt wurde und aus über 50 Vertretern von chemischen und anderen Gesellschaften besteht, hatte beschlossen, seine Arbeiten in Zukunft auf eine kleinere Körperschaft von nur drei Mitgliedern zu übertragen. Zu diesen wurden die Professoren Seubert, Clarke und Thorp gewählt, die jetzt ihren Jahresbericht und ihre Vorschläge veröffentlicht haben. Der Bericht des Ausschusses enthält als Anhang zwei Listen der Atomgewichte, eine für Wasserstoff 1, die andere für Sauerstoff 16 als Grundlage. Aenderungen sind für notwendig gehalten oder wenigstens empfohlen worden mit Rücksicht auf die Atomgewichte des Antimons, des Germaniums, des Wasserstoffes, des Lanthans, des Quecksilbers, des Palladiums, Selens, Zinns, Urans und Zirkons. Das Radium erscheint zum erstenmal in der Tabelle, und zwar mit dem Atomgewichte 225.

Ein Verfahren um Metalle, namentlich Eisen, auf elektrolytischem Wege zu bohren, teilt der »Metallarbeiter« mit. Ein Strahl eines flüssigen Elektrolyten, verdünnte Schwefelsäure oder eine Salzlösung wird durch ein Stahlrohr auf den zu bohrenden Gegenstand gespritzt. Dieser bildet die Anode eines elektrischen Stromkreises und das Stahlrohr des Elektrolyten die Kathode, so dass der elektrische Strom von ersterem nach letzterem fliesst. Der Gegenstand wird an der Stelle, wo der Strahl ihn trifft, angefressen, genau so, wie die Kupfer- oder Silberanode im elektrolytischen Bade. Die Anordnung bildet in der Tat ein elektrolytisches Bad, dessen Behälter hier die den Strahl umgebende Luft bildet. Der Apparat lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Eine besonders zweckmässige Ausführungsform besteht darin, dass das Stahlrohr bis an die zu bohrende Fläche herantritt und damit in Verbindung eine kleine Nadelspitze angeordnet ist, welche die negative Elektrode bildet und auf welcher sich die beim Bohren ausgeschiedenen Metallteilchen dann ablagern.

Der neue Edison-Akkumulator auf der New-Yorker Automobil-Ausstellung. Ueber den »Edison-Akkumulator« ist bisher, abgesehen von Reklamenotizen, eigentlich recht wenig in die Oeffentlichkeit gedrungen. Auf der unlängst in New-York tagenden Automobil-Ausstellung war nun, wie die »Elektrotechnische Zeitschrift, Wien« nach »The Electrical Review« mitteilt, eine komplette Edison-Batterie von 38 Zellen zu sehen. Wir entnehmen dieser Zeitschrift hierüber folgendes: Eine Zelle wiegt 8·1 kg und leistet bei fünfstündiger Entladung 200 W/Std. bei einer durchschnittlichen Klemmenspannung von 1·3 V. Um einen Einblick ins Innere der Zelle zu ermöglichen, war bei einer Zelle eine Wand des Stahlblechkastens ausgebrochen; ausserdem waren einzelne Elektroden (neue und solche mit längerer Betriebszeit hinter sich) einer näheren Besichtigung zugänglich. Auffallend gering sind die Plattenabstände und desgleichen sind die Platten selbst ausserordentlich dünn gehalten (2·5 mm). Diesem Umstande dürfte zum Teil ohne Zweifel die vergleichsweise geringe Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke zuzuschreiben sein; diese Abhängigkeit ist bekanntlich beim Blei-Akkumulator in hohem Masse vorhanden und mit den Diffusionsvorgängen der Schwefelsäure in innigem Zusammenhang. Eine Edison-Zelle von 8·1 kg Gesamtgewicht wird normal mit 25 A entladen, bei einer Klemmenspannung von etwas über 1 V und besitzt bei dieser Beanspruchung eine Kapazität von 160 A/Std. Wird mit einer achtmal höheren Stromstärke (= 200 A) entladen, und zwar bis zur nämlichen Spannungsgrenze (= 1 V), so sinkt die Kapazität auf nur 125 A/Std. Laut Preisliste einer der grössten Akkumulatoren-Fabriken des Kontinentes ist die Entladestromstärke eines Traktions-

Elementes bei siebenstündiger Entladung 25 A (= 175 A/St.). Bei rund viermal höherer Belastung, 95 A, sinkt die praktisch verfügbare Kapazität auf 100 A.

Es ist nicht zu leugnen, dass der Edison-Akkumulator hinsichtlich dieses Punktes seinem Rivalen sehr erheblich überlegen ist.

Während der Entladung nimmt die Dichte des Elektrolytes nicht ab, sondern um ein geringes zu. Edison behauptet auf Grund mehrjähriger Versuche, dass ein noch so geringer, lokaler Angriff der alkalischen Lauge auf beide Elektroden nicht stattfindet und ebenso wenig eine Korrosion, die etwa mit dem Zerfallen und Zerfressen von Bleisuperoxydplatten zu vergleichen wäre. Beim Blei-Akkumulator ist die der Entladung vorangegangene Pause auf die Kapazität von merkbarem Einfluss, und zwar ist die erreichbare Kapazität dann am höchsten, wenn der Ladung unmittelbar die Entladung folgt; beim Edison-Akkumulator ist dieser Umstand für die Kapazität praktisch belanglos.

Bezüglich der Herstellungskosten soll Edison anlässlich der Eröffnung der Automobil-Show geäussert haben, dass sich dieselben zur Zeit noch um etwa 1/3 höher stellen, als die Gestehungskosten für Blei-Akkumulatoren. In erster Linie sind hieran die teueren Ausgangsmaterialien, Nickel und nickelplattiertes Stahlblech schuld. Das letztere wird angeblich aus Deutschland bezogen, die Nickeloxyde von dem amerikanischen Nickel-Trust. Edison behauptet, binnen kurzem die Erzeugungskosten seines Akkumulators beträchtlich reduzieren und Batterien in jeder beliebigen Anzahl für die kommende Saison auf den Markt bringen zu können.

In dem vor zwai Jahren erschienenen Aufsatze Dr. Kennely's über den Edison-Akkumulator wurde die Leistungsfähigkeit zu 31 W/Std. pro kg Gesamtgewicht angegeben, nach den neuesten Messungen beträgt dieselbe nur noch 25 W/Std. (Mit Bestimmtheit ist anzunehmen, dass die Leitfähigkeit der alkalischen Lauge infolge Absorption von Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft mit der Zeit zurückgeht; es ist dies ein allen alkalischen Akkumulatoren anhaftender Uebelstand, der äusserst schwierig zu beheben ist. Der Ref.) (The Electrical Review 27. II. 1903.)

Scheuern und Vernickeln kleiner Eisenteile. Gegenstände der angegebenen Art scheuert man am schnellsten im Rollfass, das ungefähr 15—20 Umdrehungen per Minute macht. Zum Scheuern benutzt man gesiebten Sand, zum Polieren hingegen Lindenspäne mit Lederstückchen und feingepulvertem Wiener Kalk vermengt. Aller sandiger Staub, Risse in den Lederstückchen, welche etwa 1 1/2 cm im Durchmesser und möglichst abgerundet sein müssen, sind zu vermeiden. Sind die Waren sanderfrei, so genügt die trockene Scheuerung, werden sie indessen vorher gebeizt und ist die Oberfläche sehr rauh, so fügt man dem Sand Wasser bei. Die nasse Schauerung ist, wann irgend möglich, zu umgehen, da die Artikel sonst nach dem Scheuern getrocknet werden müssen, weil sie in die Poliertrommel vollkommen trocken kommen. Nachdem die Stücke in der Poliertrommel den genügenden Glanz erhalten haben, werden die Waren gut ausgesiebt, in lauem Wasser von anhaftendem Staub gereinigt und sonach durch ein Gemisch von aufgelöstem ungelöschten Kalk und rotem Weinstein gezogen und hierauf äusserst sorgfältig von allem anhaftenden Kalk durch Spülen in vielem reinem Wasser befreit. Man benutzt hierbei ein Steinzeugsieb, in das man die Waren legt und unter Durcheinanderschütteln erst durch das Kalkwasser und dann, wie angegeben, durch das Spülwasser zieht. Bei dem Entfetten und Abspülen ist die grösste Sorfalt nötig, die Waren dürfen keinesfalls mit der Hand angefasst werden und müssen stets in reinem, mit Weinstein oder pulverisierter Holzkohle versetztem Wasser aufbewahrt werden, da sie an der Luft leicht oxydieren. Aus dem Wasser bringt man die Waren in ein Nickelbad, bestehend aus 500 g schwefelsaurem Ammoniak und to l destilliertem Wasser. Die Waren reibt man an einen Kupferdraht so, dass zwischen jedes Stück eine Glasperle kommt, da sich die Artikel nicht berühren dürfen. Haben dieselben keine Oeffnungen, so macht man sich ein Kästchen aus feinen Messingdrahtgeweben, welches, um unsinnige Nickelabscheidung zu vermeiden, mit Asphaltlack lackiert wird. An zwei Seiten lötet man zwei Kupferdrähte, die zum Einhängen in das Bad bestimmt sind. Von den Lötstellen aus gehen einige Kupferdrähte auf den Boden des Kästchens, unter dem in horizontaler Richtung eine Nickelanode in 8 cm Abstand angebracht ist. Ueber dem Kästchen hält man eine Handanode und rührt mit einem Glasstabe die Plättchen herum. Die Vernickelung geht so rasch von statten, ist haltbar, schön, weiss und gleichmässig. Als Anoden verwendet man gegossene und gewalzte, von letzteren mehr wie von ersteren. Nachdem die Waren genügend gedeckt sind, nimmt man sie heraus, spült sie in lauem Wasser und trocknet in warmen Linden- oder Erlenspänen, wonach man die Artikel zur Vermeidung eines durchschlagenden Rostanfluges zwei bis drei Stunden in einen Trockenofen stellt. Eine nachteilige Wirkung können Eisenteile auf das Nickelbad nur dann ausüben, wenn sie ohne Strom im Bade hängen. Es ist deshalb stets, wie auch bei allen anderen Bädern, vor dem Einhängen der Waren einzuschalten.

(Kraft und Licht, Düsseldorf.)

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Langbein, Dr. Georg. Handbuch der elektrolytischen galvanischen Metallniederschläge. Leipzig, 1903, Verlag von Julius Klinckhardt, Preis brosch. M. 7,50, gebunden M. 8,50.

Der Verfasser des vorliegenden Werkes steht seit vielen Jahren inmitten der Metalltechnik, und man kann wohl behaupten, dass er den grössten Teil der in Deutschland befindlichen galvanischen Betriebe mit eingerichtet hat. Infolgedessen ist das Buch, was den praktischen Teil anbelangt, aus reichen und langjährigen Erfahrungen hervorgegangen, aus Erfahrungen, die sich in das kleinste Detail der behandelten Materie erstrecken, und dieser Umstand spricht allein schon genügend für den Wert desselben. Der theoretische Teil ist u. a. etwas zu breit geraten, doch soll dies kein Vorwurf sein, denn die theoretischen Erörterungen sind in so klarer und verständlicher Weise gegeben, wie wir sie selten jemals gesehen haben, so dass ihre Lektüre thatsächlich einen Genuss darbietet.

Perry, Dr. John, F. R. S. Höhere Analyse für Ingenieure. Autorisierte deutsche Bearbeitung von Prof. Dr. Robert Fricke und Oberlehrer Fritz Süchting. Mit 166 in den Text gedruckten Abbildungen, Leipzig und Berlin, 1902. Druck und Verlag von B. G. Teubner, Ladenpreis geb. M. 12,—.

Ebenso wie Sturm's Höhere Analysis das grundlegende Lehrbuch für alle technischen Schulen Frankreichs ist, ist es Perry's »The Calculus for Engineers« für diejenigen Englands. Der Verlag hat sich deshalb sicherlich ein Verdienst erworben, wenn er die Herausgabe einer deutschen Bearbeitung dieses vorzüglichen Werkes dem deutschen Ingenieur zugänglich machte. Wir zweifeln nicht, dass man in den Kreisen der deutschen Ingenieure, an welche sich dieses Buch zunächst wendet, den bei der Herausgabe einer deutschen Bearbeitung desselben massgebenden Gedanken sich nicht verschliessen wird, und in diesem Sinne machen wir unsere Leser auf das Erscheinen desselben aufmerksam.

Righi, Prof. Augusto, Professor an der Universität Bologna und Dessau, **Bernhard**, Privatdozent an der Universität Bologna. **Die Telegraphie ohne Draht.** Mit 259 eingedruckten Abbildungen, Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, 1903, Preis, geheftet M. 12,—, gebunden M. 13,—.

Die Veröffentlichungen über Telegraphie ohne Draht befinden sich verstreut in den verschiedenartigsten technischen und wissenschaftlichen Zeitschriften, und wenn es aus diesem Grunde schon für den Fachmann schwer ist, sich einen einigermassen erschöpfenden Ueberblick über dieselben zu verschaffen, so ist es für den Laien oft geradezu ein Ding der Unmöglichkeit. Jedes Werk, das die gesamten Erscheinungen und bisherigen Fortschritte auf dem Gebiete der drahtlosen Telegraphie in zusammenfassender Weise behandelt, ist daher schon an und für sich mit Freuden zu begrüssen, um so mehr also ein Werk wie das vorliegende, das in selten vollständiger Weise und unter reichlicher Angabe und Berücksichtigung sowie kritischer Würdigung der gesamten, über den Gegenstand geschriebenen Litteratur die ganze Materie zusammenfasst. Um die letztere gleichzeitig einem weiteren Publikum verständlich zu machen, enthält der erste Teil des Buches eine gedrängte Uebersicht über die wichtigsten Sätze der Elektrizitätslehre, an die sich dann im zweiten Teile die systematische Beschreibung der Telegraphie ohne Draht und der damit bisher erzielten Erfolge anschliesst. Ganz besonders möchten wir hervorheben, dass auch die Patentlitteratur sehr vollständig ihre Berücksichtigung gefunden hat, so dass der Erfinder das Buch mit Vorteil für Neuanmeldungen u. s. w. wird benützen können. Die zahlreichen beigegebenen Abbildungen erleichtern das Verständnis, soweit dies bei der klaren Sprache und der Ausführlichkeit der Darstellung überhaupt noch nötig ist.

GESCHÄFTLICHES.

Wien. Henckel & Jordan, Kommanditgesellschaft zur Erzeugung von Kohlen für elektrische Zwecke. In die Gesellschaft sind 4 Kommanditisten eingetreten.

Elektrogravüre, Gesellschaft m. b. H., Leipzig. Das Stammkapital ist durch Beschluss der Gesellschafter auf vierhunderttausend Mark herabgesetzt worden.

Wien. Bosnische Elektrizitäts-Aktiengesellschaft in Jajce, Generalrepräsentanz für Oesterreich. Gegenstand des Unternehmens ist die gewinnbringende Verwertung der Wasserkräfte in Bosnien und der Herzegovina durch Errichtung von entsprechenden Anlagen zur Fassung derselben, von Kraftstationen und Fernleitungen, Ausnützung der gewonnenen Kraft durch entgeltliche pachtweise Abgabe und durch Errichtung elektrochemischer oder anderer Industrieen und Unternehmungen, der Handel und Transport von industriellen Produkten, sowie der hierzu erforderlichen Rohmaterialien. Das Grundkapital der Gesellschaft beträgt 1000000 Kronen.

Die **Dynamobürstenfabrik L. Boudreaux, Paris,** 8 Rue Hautefeuille, sendet uns einen Prospekt über ihren Dynamokohlenhalter »Supra«, über den »Sciences, Arts, Nature« folgendes schreiben:

Der neue Kohlenhalter »Supra« ist mit der grössten Sorgfalt in allen seinen einzelnen Bestandteilen ausstudiert worden und zeichnet sich ganz besonders durch seine grosse Einfachheit aus.

Der stählerne Hebel, der die Kohle trägt, besteht aus zwei unabhängigen Teilen, welche ineinander greifen. Der eine, ist durch die Spannung seines gespaltenen Ringes fest auf dem Bürstenhalter-Bolzen befestigt. Der gabelförmige Teil spielt mittelst der zwei festen Ringe um diesen Bolzen. Am entgegengesetzten Ende dieser Vorrichtung übt eine Spirale durch ihre Spannung einen fortgesetzten Druck des Schleifkontakts aus und zwar senkrecht und in normaler Richtung.

Der Kohlenhalter, im engeren Sinne, besteht aus zwei Stücken, welche zusammen eine Klammer bilden, zwischen deren Backen der Kohlenblock fest eingespannt bleibt.

Durch diese Vorrichtung besteht zwischen dem Kohlenblock und dem Kollektor ein inniger Kontakt, welcher die Funkenbildung verhindert und bewirkt, dass der erzeugte Strom konstant bleibt und vollständig ausgenützt wird.

Die **Akkumulatorenwerke Zinnemann & Co. Berlin NW.,** Stendalerstrasse, senden uns ihren Prospekt über Akkumulatoren für Traktionszwecke, insbesondere für Automobilen, den wir der Beachtung unserer Leser empfehlen.

Die **Raaber Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft, Wien,** teilt uns mit, dass dieselbe auch in Jungbunzlau eine Fabrik errichtet hat. Die Firma wird künftighin lauten: »Allgemeine Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft.« Das Zentralbureau befindet sich in Wien I., Bartensteingasse No. 8 In Budapest wird gleichzeitig ein Ingenieurbureau VI Podmanicsky utcza 29, errichtet.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21c. M. 22 242. Elektromagnetische Kontaktvorrichtung. Dr. Paul Meyer, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. G. 16917. Verfahren zur Herstellung von Glühlampenfäden aus reinem Iridium. Robert Jacob Gülcher, Charlottenburg, Schlüterstr. 26a.

Kl. 21f. G. 17742. Verfahren zur Herstellung von Glühlampenfäden aus reinem Iridium. Zus. z. Anm. G. 16917. Robert Jacob Gülcher, Charlottenburg, Schlüterstr. 26a.

Kl. 21f. G. 15927. Elektrische Bogenlampe mit einer indifferenten und einer verdampfbaren Elektrode. General Electric Company, New-York.

Erteilungen.

Kl. 12l. 142713. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer leitenden Bodenplatte zirkulierendem Quecksilber. James Greenwood, London.

Kl. 21b. 142714. Verfahren zur Herstellung von Nickeloxydelektroden. Dr. Rudolf Gahl, Hagen i. W.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21b. 197746. Galvanisches Element mit luftdicht abgeschlossenem Gefäss und voneinander unabhängigen Elektroden, Société anonyme Le Carbone, Levallois-Parret b. Paris, mit Niederlage in Frankfurt a. M.

Kl. 26c. 198089. Isolierkörper zur Aufnahme elektrischer Leitungen mit einem vermessingten Eisenmantel. Gebrüder Adt, Akt.-Ges., Ensheim.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 4. Juli 1903.

DIE ELEKTROCHEMIE AUF DEM V. INTERNATIONALEN KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU BERLIN, VOM 2.—8. JUNI 1903.

Auf dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie war die Sektion X »Elektrochemie und physikalische Chemie« in jeder Hinsicht gut vertreten. Sowohl die Anzahl der Teilnehmer, wie auch diejenige der angemeldeten und gehaltenen Vorträge konnte in jeder Hinsicht befriedigen. Fast alle Nationen hatten entweder Vortragende oder Hörer in diese Abteilung entsendet, und es kann zu ganz besonderer Genugthuung konstatiert werden, dass die hervorragendsten Vertreter der praktischen Elektrochemie persönlich zu dem Kongresse erschienen waren.

Bei der grossen Anzahl und bei der Bedeutung dieser Vertreter muss es eigentlich wundernehmen, dass die Kongressleitung die Elektrochemie mit der physikalischen Chemie zu einer einzigen Sektion verband. Das, was für manche Zeitschrift sich aus hier nicht zu erörternden Gründen als eine Notwendigkeit ergab, die Pflege zweier Wissenschaften, ist noch lange keine Notwendigkeit für die Elektrochemie. Dieselbe bildet einen hervorragenden Zweig der modernen Wissenschaft sowohl wie der Technik, einen Zweig, dem die grösste wirtschaftliche Bedeutung zukommt. Die elektrochemischen Anlagen der Welt sind zum teil so gross, dass sie sich den grössten Anlagen rein chemischer Natur wohl an die Seite zu stellen vermögen. Die Elektrochemie schafft heutzutage Werte von eminentester Bedeutung. Wissenschaftlich wie technisch stellt sie ein scharf begrenztes Gebiet dar. Zu welchem Zwecke ist es also nötig, sie immer und immer wieder, wenigstens in Deutschland, mit einem Zweige der Physik zu verquicken, dem heutzutage zwar eine hohe wissenschaftliche, aber vorerst doch immerhin hauptsächlich noch theoretische Bedeutung zukommt? Diese Verquickung ist um so unverständlicher, wenn man sich vor Augen hält, dass die Elektrochemie, wenn man sie schon nicht als selbständige Wissenschaft betrachten will, doch immerhin dann als ein Zweig **der Chemie** und nicht als ein solcher der Physik zu behandeln wäre, denn **chemische Wirkungen sind es, die der elektrische Strom hervorbringt.** Wenn man sich aber auf den Standpunkt stellen wollte, dass die Elektrochemie aus dem Grunde zur Physik gehöre, weil bei ihr die Dissociation, die Osmose, die Gesetze des Gleichgewichts, usw. usw. eine Rolle spielen, dann könnte man ebenso gut und mit gleichem Rechte auch die Chemie oder die Physiologie als einen Zweig der Physik betrachten, denn

auch auf diesen Gebieten finden wir die gleichen Verhältnisse und Erscheinungen.

Der Zusammenhang zwischen Elektrochemie und Physik ist also durchaus kein festerer, als der zwischen Chemie und Physik. Die elektrochemische Technik benutzt die Resultate physikalischer Erkenntnis keineswegs mehr, als die Chemie dies thut. Die praktischen Erfolge der Elektrochemie sind solche, dass sie ihr die Selbstständigkeit voll und ganz sichern. Es ist also gar nicht einzusehen, warum man — wie wir immer und immer wieder betonen, gerade in Deutschland — die Elektrochemie nicht selbständig behandeln will und sie mit der physikalischen Chemie zusammenwirft und warum man immer wieder den Anschein zu erwecken versucht, als ob die Hypothesen der modernen physikalischen Chemie einen wesentlichen Einfluss auf die Entwickelung der Elektrochemie ausgeübt hätten, und als ob die letztere dieser Hypothesen zu ihrer Weiterentwickelung bedürfe.

Speziell auf dem Kongress wurde es uns von seiten ausländischer Vertreter wiederholt bestätigt, dass man den Grund, warum dies in Deutschland so sei, absolut nicht einzusehen vermöge. Das ganze Ausland behandelt die Elektrochemie als einen selbstständigen Zweig und nur in Deutschland wird sie immer als ein Appendix der physikalischen Chemie hingestellt. Vielleicht hat man dies für nötig erachtet, weil nach dem geschmackvollen Ausspruche eines Vertreters der physikalischen Chemie »der Gaul der Elektrochemie sich nicht gerade in glänzendem Futterzustande befindet«. Abgesehen davon, dass wir die Richtigkeit dieser Ansicht durchaus bestreiten müssen, konnten wir bisher noch nicht bemerken, dass das Thun und Lassen der modernen physikalischen Chemiker diesem Gaul irgendwie auf die Beine geholfen hatte — im Gegenteil: wir können nur konstatieren, dass die Elektrochemie da, wo sie sich vollkommen frei und unabhängig von der physikalisch-chemischen Bevormundung entwickelt, nämlich im Auslande, — die hervorragendsten Erfolge aufzuweisen hat, Erfolge, denen wir in Deutschland leider recht wenig gegenüberstellen können, insbesondere, wenn wir die Thätigkeit der in der physikalischen Chemie ihr Heil erblickenden Elektrochemiker in Betracht ziehen.

Es wäre unrecht an unserer Wissenschaft, der Elektrochemie, gehandelt, wenn man diese Verhältnisse nicht einmal offen zur Sprache bringen wollte, und wir werden sie in einiger Zeit an der Hand reichen Materials eingehend und ausführlich beleuchten. Unser heutiges Thema ist die Besprechung des Kongresses, der wir die vorstehenden Ausführungen kurz vorausschicken zu müssen glaubten, damit bei künftiger Gelegenheit die Elektrochemie als das behandelt wird, was sie in der That ist: als ein selbständiger Zweig der Wissenschaft und Technik.

Anf dem Kongresse selbst waren die Vorträge über elektrochemische Themata und solche physikalisch-chemischer Natur bunt durcheinandergemengt, und der aufmerksame Beobachter konnte aus der Art und Weise der Aufnahme der einzelnen Vorträge, aus der Entwickelung der Diskussion, sowie aus der Persönlichkeit und Nationalität der Diskutierenden selbst recht interessante Schlüsse ziehen. Es sei noch vorausgeschickt, dass sich auch einige Vorträge rein physikalischer Natur, die ja zum Teil sehr interessant waren, die aber absolut nicht hierher gehörten, mit eingeschlichen hatten, — so dass man also — wenigstens was die Zusammensetzung des Programmes anbetrifft — doch einen Einfluss der Physik konstatieren konnte, wenn auch einen nicht gerade wünschenswerten.

Die Sitzungen wurden am 3. Juni, 3 Uhr nachmittags, mit einem Vortrag vom Professor Nernst-Göttingen eröffnet, der über »Dampfdichtebestimmungen bei sehr hohen Temperaturen« sprach. Dieser Vortrag war wissenschaftlich sehr hervorragend und es erregte besonders die Bestimmung des Molekulargewichts des Schwefels bei 2000° grosses Interesse; nichtsdestoweniger erschien uns die Behandlung eines derart rein physikalischen Themas in der Abteilung Elektrochemie und physikalische Chemie etwas deplaciert. Ueber den »Elektrischen Widerstandsofen«, über den Herr Dr. O. Fröhlich-Berlin vortrug, konnten die Hörer aus dem Vortrage wohl keine vollständige Klarheit gewinnen. Eine Anzahl weiterer sehr interessanter Vorträge musste leider ausfallen, so dass an diesem Tage nur noch Traube und Teichner mit dem Vortrag »Ein Versuch über die kritische Dichte« zu Worte kamen.

Der glänzendste Tag der Sektion X des Kongresses war der 4. Juni, an dem fast ausschliesslich Themate aus der elektrochemischen Praxis behandelt wurden. Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, jeden einzelnen Vortrag aufzuzählen, und wir geben deshalb nachstehend nur die Titel derjenigen wieder, die für Elektrochemiker besonderes Interesse darboten, und behalten uns vor, auf einzelne derselben noch referierend

zurückzukommen. Moissan sprach über Metallcarbide, ein Vortrag, dessen hauptsächlichsten Inhalt unsere Leser aus der Originalabhandlung dieses Autors im vorigen Hefte unserer Zeitschrift ersehen. Eine interessante Uebersicht alles dessen, was die wissenschaftliche und praktische Elektrochemie auf dem Gebiete der anorganischen Chemie geleistet hat, gaben Foerster und Brandeis. Marie sprach über die elektrolytische Reduktion von gesättigten und ungesättigten Säuren. Lebeau-Paris über: »Sur les constituants des produits siliciés de l'électrométallurgie«. Von weiteren Vorträgen seien noch die folgenden angeführt: G. Gin, Paris: Fabrication de l'aluminium. Dr. H. Goldschmidt, Essen: Ueber Stahlerzeugung im elektrischen Ofen. Edward R. Taylor, Penn Yan: The manufacture of Bi-Sulphide of Carbon in the electric furnace. Professor Guntz, Nancy: Sur le préparation du Baryum. Professor Dr. W. Nernst, Göttingen: Ueber elektrochemische Maasseinheiten. Ch. Marie, Paris: Bericht der auf dem Pariser Kongress im Jahre 1900 ernannten Maasseinheiten-Kommission. Professor Dr. C. Zengelis, Athen: Ueber die chemischen Reaktionen bei den höchsten Temperaturen und ihre industrielle Anwendung. Privatdozent Dr Max Bodenstein, Leipzig und Professor Dr. Guido Bodländer, Braunschweig: Chemische Kinetik der Kontaktschwefelsäure. Professor Dr. K. Elbs, Giessen und Dr. Max Buchner, Mannheim: Ueber die Bedeutung der Elektrolyse für die präparative organische Chemie. Dr. Graf Schwerin, Höchst: Ueber praktische Anwendung der elektrischen Endosmose. Mit Demonstrationen. Professor Dr. W. D. Bancroft, Ithaca, N. Y. und Professor Dr. A. A. Noyes, Boston, Mass. Outline of Researches in Physical Chemistry made in America since 1900. Professor Dr. W. D. Bancroft, Ithaca: Constant Voltage und constant Current separations. Direktor H. Nissenson, Stolberg und Privatdozent Dr. H. Danecl, Breslau: Die quantitative Trennung und Fällung von Metallen durch Elektrolyse. Dr. Werner von Bolton, Charlottenburg: Ueber das Leuchten der Ionen. Dr. H. Sackur, Berlin: Ueber Einrichtung von galvanischen Anstalten unter Vorführung eines neuen Apparates. Privatdozent Dr. W. Loeb, Bonn: Die Bedeutung des Kathodenmaterials bei der Reduktion des Nitrobenzols. Professor Charles Combes, Paris: Fabrication électrique de l'acier. M. P. Héroult, Paris: Fabrication électrolytique de la soude. B. Setlick, Prag: Ueber das Verkupfern und über galvanische Ueberzüge auf Aluminium und seinen Legierungen u. s. w. u. s. w.

Obschon sich in Berlin eine ziemliche Anzahl grösserer elektrochemischer Betriebe befindet, waren Exkursionen von Seiten der Sektion X in solche nicht vorgesehen worden.

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*,
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

(Fortsetzung.)

Der Borchers'sche Ofen.

Der Kathodenofen von Borchers (Fig. 68) erinnert an den bereits besprochenen Héroult'schen; er lässt sich auf die Elektrometallurgie des Aluminiums anwenden; ein Eisentiegel *T* mit Boden aus feuerfesten Ziegeln *B* ist im Innern mit einer Bekleidung aus Thonerde *F* oder aus einer schwer schmelzbaren Aluminiumverbindung versehen.

In der Bekleidung des Bodens ist eine Stahlplatte *K* angebracht, in die eine Kupferröhre *R* eingeschraubt ist; diese Röhre kann mit Wasser oder auf andere Weise abgekühlt werden.

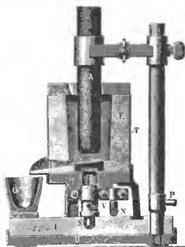


Fig. 68. Ofen Borchers.

Eine engere Ansatzröhre sorgt fur Zufuhr von kaltem Wasser; das warme Wasser fliesst durch die Röhre X ab, die in das Rohr R bis nahe an sein oberes Ende eindringt.

Zu gleicher Zeit dienen die Rohre R und die Stahlplatte als Kathode bei Beginn der Operation. Der dicke Stab A dient als Anode.

Willson'scher Ofen.

Unter den zahlreichen von Willson konstruierten Ofenformen wollen wir hier zwei betrachten, die zur Klasse der Kathodenöfen gehören und im Jahre 1890 konstruiert worden sind.

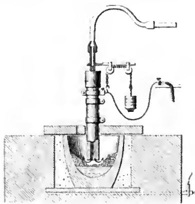


Fig. 69. Ofen Willson, 1. Type (1890).

Die erste Form wird durch eine Vorrichtung charakterisiert, deren Zweck es ist, die Abnutzung der Anode (Fig. 69) zu vermindern, die bei elektrischen Oefen mit Wärme und elektrolytischer Wirkung sehr bedeutend ist.

Zu diesem Zweck besteht die Anode aus einer Kohlenröhre, in deren Inneres ein Wasserstoffstrom geleitet wird oder auch ein solcher von Leuchtgas oder einem anderen Kohlenwasserstoff.

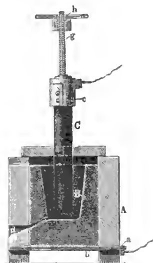


Fig. 70. Ofen Willson, 2. Type (1890).

Dieser Apparat hat besonders zur Herstellung von Aluminiumbronze mit Hülfe von Kupfer und Korund gedient; er ist nicht mit Abflussöffnung versehen und daher auch nicht als Ofen für kontinuierlichen Betrieb zu betrachten.

Die zweite, im selben Jahre konstruierte Form erinnert an den Héroult'schen Kathodenofen.

Ein Kohlentiegel B ist in einem Kasten aus Mauerwerk A angebracht (Fig. 70) und steht bei a durch die Metallplatte b in Verbindung mit dem Stromleiter; der andere Pol wird durch einen dicken Kohlenstab C dargestellt, der vermittelst der Klemme c an einer Schraube g hängt, die man mit Hülfe des Rades h hinauf- und herunterschieben kann.

Bullier'sche Oefen.

Bullier hat eine gewisse Anzahl von ganz besonders für die Darstellung von Calciumcarbid bestimmten Oefen konstruiert,

hier sollen die beiden Haupttypen beschrieben werden.

Der erste ist für ununterbrochenen Betrieb. Die Mauern bestehen aus feuerfesten Ziegeln (Fig. 71); die Sohle ist aus Metall oder aus Kohle; sie ist mit Gelenken versehen und wird vermittelst eines Gegengewichts und eines Verschlusses festgehalten, sie stellt den negativen Pol dar. Ein Kohlenstab bildet die positive Elektrode.

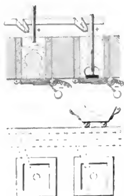


Fig. 71. Ofen Bullier, 1. Type (1894).

Im Laufe des Fortschreitens der Reaktion entsteht in der Umgegend der Kathode eine Hohlung, in der sich das geschmolzene Karbid absetzt; man hebt allmählich die positive Kohle in die Höhe, und die Karbidmasse nimmt ständig an Volumen zu.

Am Schlusse der Reaktion enthält der Ofen einen dicken Block Calciumkarbid, den man nach erfolgter Abkühlung entfernt.

Die zweite Form der Bullier'schen Oefen (Fig. 72) ist für kontinuierlichen Betrieb; dieselbe gehört zur Klasse der Kathodenöfen, von der wir weiter oben verschiedene Beschreibungen gegeben haben.

Dieser Ofen besteht aus einem Unterbau aus Ziegeln *A*, dessen Boden in der Mitte mit der festen Elektrode *E* aus komprimierter und kalzinierter Kohle versehen ist. In diesen Block reichen die Enden der Kabel *f* hinein, die dem einen Maschinenpole entsprechen. Der Bottich aus Mauerwerk *A* ist in einen Eisenblechkasten *B* eingehüllt.

Die Giessform *H* ist zur Aufnahme des geschmolzenen Karbids im Augenblick des Ausleerens bestimmt.

Im Mittelpunkt des Bottichs ist die bewegliche Elektrode *I* angebracht, deren Kopf *J* genau so zugeschnitten ist, dass der Elektrodenhalter hineinpasst.

Das Ganze ist mit einer Haube *U* bedeckt, die durch den Schornstein den Staub und Dampf in die Atmosphäre leitet.

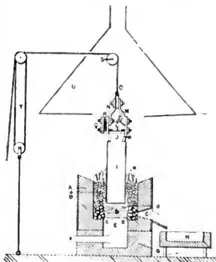


Fig. 72. Ofen Bullier (1896).

Einige Formen dieses Ofens können einen Strom von 2500 Amp. 40 Volt, d. h. 100 Kilowatt, benutzen. Diese Form wird augenblicklich in den Minen der Société des Carbures Métallique, die die Bullier-schen Patente verwertet, zur Anwendung gebracht.

Gin-Leleux'scher Ofen.

Fig. 73 stellt einen Längsschnitt, Fig. 74 einen Querschnitt dieses Ofens dar, der auch ein Kathodenofen für kontinuierlichen Betrieb ist.

Dieser Ofen funktioniert in der Weise, dass die zu behandelnden Substanzen — oder das Produkt — zum Glühen gebracht werden; die Bildung eines Bogens wird sorgfältig vermieden. Er enthält einerseits eine Vertikalelektrode, die hinauf- und hinuntergeschoben und beliebig reguliert werden kann, und andererseits eine Sohle besonderer Form, die auf einem Wagen ruht und mit Verbindungen versehen ist, derart, dass sie schnell eingeschaltet werden kann.

Die Arbeit des Ofens erfolgt einzig und allein infolge des Joule'schen Wärmeeffekts. Die gemengten Substanzen steigen zwischen die Elektrode und die Sohle hinab und bilden einen widerstandsfähigen Zwischenleiter. Der Durchgang des Stromes erhitzt

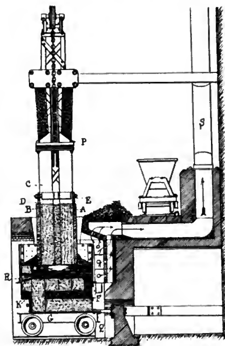


Fig. 73. Ofen Gin-Leleux, Längsschnitt.

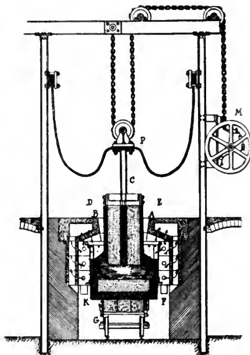


Fig. 74. Ofen Gin-Leleux, Querschnitt.

die Substanzen, und man erhalt so die für die Reaktion erforderliche Temperatur.

Siemens und Halske'scher Ofen.

Seit drei bis vier Jahren verwendet man in Deutschland bei der Darstellung des Calciumkarbids einen Ofen besonderer, charakteristischer Form, der von Siemens & Halske konstruiert ist.

Die obere Elektrode (Fig. 75) *RR* ist röhrenförmig, und am unteren Teil ist zum Fortschaffen des Karbids ein Kanal angebracht.

Der Lichtbogen bildet sich zwischen dem unteren Teil der Röhrenelektrode und dem Kohlenboden des Tiegels. Die Substanzen *M* bilden eine den Bereich des Lichtbogens schützende Schicht, die das sich bei der Reduktion des Kalks durch Kohle bildende Kohlenoxyd zwingt, vor dem Verbrennen durch die Röhrenelektrode *RR* und die Blechröhre E, die daran angebracht ist, zu entweichen, so dass dasselbe erst an der Oeffnung *F* dieser Rohre sich entzünden kann.

Das gebildete Karbid fliesst in das Knie des Abflusskanals und bildet dort dicke Massen, die man nach dem Erkalten aus

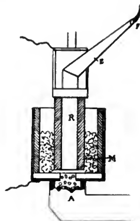


Fig. 75. Ofen Siemens & Halske.

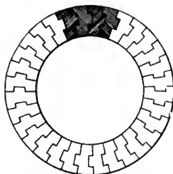


Fig. 76. Schnitt durch die Elektrode des Ofens Siemens & Halske.

dem Horizontalteile herausnimmt. Das Karbid wird also ununterbrochen gebildet, und der Ofen gehört der kontinuierlichen Form an. Wenn man bei diesem Ofen den Abflusskanal fortlässt und die Oeffnung des Tiegels schliesst, kann man das Karbid in Broten darstellen, und dann gehört der Ofen der Klasse der diskontinuierlichen Oefen an.

Der charakteristische Teil dieses Ofens ist seine Röhrenelektrode (Fig. 76). Dieselbe besteht aus einem Hohlzylinder von 1 Meter Höhe und 55 cm Durchmesser. Da es schwierig ist, Teile von derartigen Dimensionen aus einem Stucke herzustellen, so bestehen die Elektroden aus etwa 40 Einzelstücken, die in einander hineinpassen.

Der Ofen der Willson-Aluminium-Company.

Fig. 77 stellt einen der Willson'schen Oefen dar, der in Spray (Nordcarolina) von der die Patente verwertenden Gesellschaft angewandt worden ist. Dieser Ofen besteht

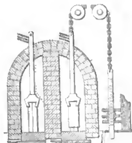


Fig. 77. Ofen der Willson-Alnminium-Cnmpany.

aus einem Bottich aus Mauerwerk, in dessen Wänden Feuerkanäle zur Beschickung sowie zum Ansammeln von Gasen und Staubteilen angebracht sind.

Der Boden dieses Bottichs besteht aus einem beweglichen Tiegel, der auf einem Wagen ruht und in dem das Schmelzen erfolgt; er ist an seinem Boden mit Kohlentafeln versehen und stellt die eine Elektrode dar.

Clarke'scher Ofen.

Der erste Clarke'sche Ofen wurde im Jahre 1895 erfunden und gleicht dem zur Darstellung von Eisenaluminium verwandten Cowles'schen Ofen. Die neueste Form besteht aus einer die eine Elektrode bildenden und sehr tief angebrachten Sohle. Sobald die verhältnismässig dünne Oxydschicht reduziert ist, hebt man die Seitenwände des Ofens mit Hilfe von Ziegeln in die Höhe, giebt eine neue Charge hinzu und schiebt allmählich die zweite Elektrode in die Höhe, die im Mittelpunkte angebracht ist.

King'scher Ofen.

Dieser von Morchead de Chalmont und King erfundene Apparat wird in den Willson'schen Werken zu Niagara angewandt. Er unterscheidet sich von dem Ofen der Spray'schen Werke nur durch Einzelheiten der Konstruktion.

Gearing'scher Ofen (1895).

Derselbe wurde in der Absicht vorgeschlagen, mit dem elektrischen Strom die Substanzen gleichförmiger anzugreifen und die

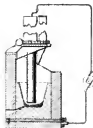


Fig. 78. Ofen Gearing.

Abnutzung der Kohlen zu regulieren; er sieht dem Kathodenofen Héroult's ähnlich und ist ausserdem (Fig. 78) mit einer Vorrichtung fur die Positivkohle versehen, die dieser eine Rotationsbewegung um die Ofenachse ermöglicht, sowie mit einem Fülltrichter, der am Anodenhalter festsitzt und beständig die zu behandelnden Substanzen vor die Kohle schüttet.

Vincent'scher Ofen (1886).

Dieser sehr gut durchgearbeitete Ofen ist für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet. Die Elektroden (Fig 79) bestehen aus kom-

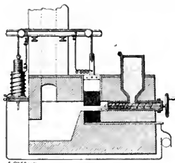


Fig. 79. Ofen Vincent (1895).

primierter Kohle von rechteckiger Form; ihr Abstand wird automatisch vermittelst eines Solenoids reguliert. Alles ist so eingerichtet, dass in den Apparat keine Luft zutritt. Die von der Reaktion herrührenden gasförmigen Produkte werden durch einen Schornstein entleert.

Regnoli'scher Ofen.

Dieser von Regnoli zusammen mit Loti, Pantaleoni und Barso erfundene Apparat beruht auf der Verwertung eines Teiles der durch die Verbrennung des Kohlenoxyds frei werdenden Wärme.

Pictet'scher Ofen.

Der Bogen ist am unteren Teile des Apparates angebracht; er geht zwischen den Enden zweier Horizontalkohlen über (Fig. 80). Das Gemisch von Kalk und Kohle wird am oberen Teile des Apparates eingeführt.

Nach oben zu bläst man vermittelst eines Esseisens Luft hinein, die einen Teil der Kohle des Gemenges verbrennt und nach Angabe des Erfinders die Masse auf die Temperatur 2000° bringen soll; etwas weiter unten ist ein Knallblasgebläse angebracht,

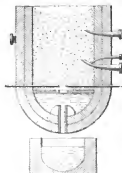


Fig. 80. Ofen Pictet.

das die Temperatur auf 2300—2400° bringen soll; endlich erreicht das Gemenge das Bereich des Lichtbogens, der zur Einleitung der Reaktion nur noch verhältnismässig minimale Wärmemenge zu liefern braucht. Der Pictet-sche Ofen ist daher ein Mischofen; sein Prinzip erinnert an das meines ersten Ofens derselben Art vom Jahre 1887 (s. vor. Heft).

Ducasse'scher Ofen.

Dieser Apparat wird wie der vorhergehende durch den Lichtbogen betrieben,

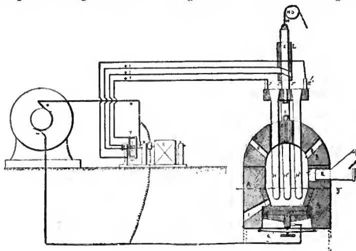


Fig. 81. Ofen Ducasse.

und wenn wir ihn doch in dieser Gruppe behalten wollen, so geschieht dies darum, damit er nicht von den anderen zur Darstellung von Karbid dienenden Apparaten getrennt wird. Das Gleiche gilt von den Memmo- und Bertolus'schen Oefen.

Der Erfinder hat den Gedanken gehabt, die elektrische Heizstelle über die ganze Oberfläche des Ofens zu verteilen, was mit Hilfe von rotierenden Lichtbögen geschieht, und zum Erhitzen der Rohstoffe die Wärme der freiwerdenden Gase zu verwenden.

Der Ofen besteht (Fig. 81) aus einem Zylinder *A* aus feuerfestem, isolierendem Material, der von einem zweiten Zylinder aus Blech umgeben ist und der nach dem Boden zu einen Tiegel *C* aus leitendem Material enthält, der unschmelzbar und fast unverbrennbar ist; einige Zentimeter oberhalb des Bodens ist ein Ausflussrohr *P* angebracht, durch das das Karbid abfliesst. Infolge dieser Vorrichtung dient das flussige Karbid zugleich als Anode und als Schmelzherd.

(Fortsetzung folgt.)

DIE DARSTELLUNG DES OZONS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. O. Kausch.* (Fortsetzung.)

Nach dieser abermaligen Abschweifung von dem geraden Wege der historischen Entwickelung wenden wir uns wieder der Erzeugung des Ozons im Grossen zu. Diese wurde (1893/94) weiter gefördert durch die Konstruktion eines Ozonisators, bei welchem die Entladungen zwischen Glasröhren mit eingelegten elektrischen Leitungen erfolgt (D. R.-Pat. No. 74 430 Tindal). In diesem Apparat wird die Luft bezw. der Sauerstoff unter einer gewissen Pressung, mit welcher das Gas zwischen den Rohren hindurchstreicht, ozonisiert. Zu diesem Zwecke sind

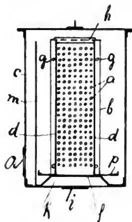


Fig. 82.

links und rechts von den Rohrchen a (vergl. Fig. 82 und Fig. 83) Glaswande dd aufgestellt, welche auf dem zum Eintritt der Luft dienenden siebartigen Boden f stehen und durch Glasröhren g an dem seitlichen Ausweichen, hingegen durch zwischen die oberen Enden geklemmte Holzstabe h am Gegeneinanderfallen gehindert werden.

Die Luft, die nun durch die Bodenoffnung i des Apparates eintritt, sammelt sich zunächst in dem Raum k und steigt sodann,

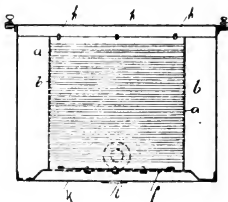


Fig. 83.

da sie unter kunstlichem Druck steht, zwischen den Wänden dd nach oben, wobei, da sie seitlich nicht ausweichen kann, ein energisches Bestreichen der Rohrchen a stattfindet. Ist hierauf die Luft an der Decke des Behalters c angelangt, so steigt sie zwischen der Glaswand m und der Kastenwand herab und stromt durch die Oeffnung o ab. Jeder Teil der Luft kommt also mit

den Röhrchen a, welche aus der Zeichnung nicht ersichtliche Drähte enthalten, in innige Berührung, weil ein seitliches Vorbeistreichen der Luft nicht eintreten kann, vielmehr durch die Verengung ein die Reibung erhöhender Gegendruck ausgeübt wird, welcher sich noch dadurch erhöht, dass die ozonisierte Luft nicht oben, sondern unten austritt, und daher auch ein Gegendruck von oben erfolgt.

Da nicht immer gleich viel Röhrchen im Betrieb sind, so würde die Luft — bei Anwendung einer beschränkten Anzahl Röhrchen — an diesen vorbeistreichen, ohne der ozonisierenden Wirkung ausgesetzt worden zu sein, wenn nicht oberhalb des Siebbodens f zwei in seitlichen Führungen laufende Schieber p angeordnet wären, die durch Schrauben oder dergleichen in verschiedenen Stellungen festgehalten werden können. Wird also nur ein Teil der Röhrchen verwendet, so stellt man diese Schieber derart ein, dass nur ein der Grundfläche der gesamten Röhrenanordnung entsprechende Teil des Siebbodens unbedeckt bleibt. Die Glaswände dd werden ebenfalls entsprechend aufgestellt. Es wird sodann wiederum die gewünschte Wirkung eintreten.

Alle die vorbeschriebenen Apparate zur Erzeugung des Ozons arbeiten mit Hilfe dunkler, elektrischer Entladungen in der Weise, dass zwischen den Spitzen bezw. den Entladern ein Widerstand, sei es lediglich die zu ozonisierende Luft oder ein Dielektrikum (Glas), eingeschaltet ist, durch den hindurch die Entladungen stattfinden mussen. Auf diese Weise ist eine gewisse Sicherung der dunklen Entladungen und Verhinderung der Flammenbogenbildung zwischen den Entladern gegeben.

Um nun eine vollkommene Sicherung, d. h. eine Vermeidung jeder Flammenbogenbildung zu erzielen, schlugen Schneller und Wisse (1894/95) vor, zwischen die Stromquelle und die Entladerflächen einen Widerstand einzuschalten. Diese Einschaltung eines Widerstandes zwischen Stromquelle, z. B. Transformator (für hochgespannte Ströme)

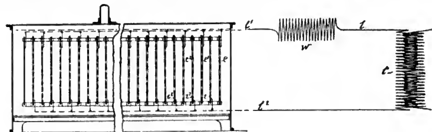


Fig. 84.

und entladende Flächen, wirkt als Regulator und sichert die Entstehung dunkler Entladungen dadurch, dass der Widerstand die hindurchgehende Strommenge beschränkt, sodass bei der vorhandenen Entfernung zwischen den beiden Entladerflächen eine Flammenbogenbildung nicht eintreten kann (D. R.-Pat. No. 80946, englisches Patent No. 5656 v. J. 1894). Hierbei wählt man für die Entladeflächen zweckmässig gelochte Platten, Siebe oder parallel oder kreuzweis zu einander stehende Drähte.

Obenstehende Abbildung (Fig. 84) veranschaulicht eine zur Durchführung des erläuterten Verfahrens geeignete Apparatenanlage. Von der Stromquelle t (einem geschlossenen Transformator) führt die Leitung l zu dem Widerstand w von 1,5 Magohm, der mithin bei 15000 Volt Spannung für sich allein nur 0,01 Ampère, also in Verbindung mit dem Widerstande des gewissen Entladungsflächenabstandes nur eine so geringe Stromstärke passieren lässt, dass an den Entladeflächen ein kontinuierlicher Flammenbogen nicht mehr auftreten kann. Von dem Widerstand w führt sodann die Leitung l_1 nach den Entladeflächen e, e_1, e_2 u. s. w., die aus durchlochtem Blech bestehen und in bestimmter Entfernung (etwa $1^1/_2$ cm) von den durchlochten Platten i, i_1, i_2 u. s. w. angeordnet sind, die ihrerseits durch die Leitung l^2 mit dem Transformator in Verbindung stehen. Anstelle des einzelnen Widerstandes können natürlich auch mehrere Widerstände und zwar zweckmässig auf die einzelnen Leitungen (l_1 und l_2) und die Entladeflächen (e, e_1 und i, i_1 u. s. w.) verteilt vorgesehen sein.

Dieses Verfahren der Widerstandseinschaltung zwischen Stromquelle und Entladeflächen hat dann durch Tindal noch insofern eine Verbesserung erfahren, als von ihm Widerstände zur Verwendung vorgeschlagen werden, die aus Flüssigkeiten gebildet werden,

welche gleichzeitig bei auftretender Funkenbildung durch Verdampfung eine Unterbrechung des Stromes veranlassen (D. R.-Pat. No. 83 299). Ausserdem zeigen die Flüssigkeitswiderstände eine Gleichmässigkeit, die den bis zu dieser Zeit verwendeten spezifischen Widerstanden teilweise abging. Die Wahl der Höhe der zu verwendenden Flüssigkeitssäule ist abhängig von dem spezifischen Widerstande der Flüssigkeit selbst und ferner von dem zwischen Transformator und dem betreffenden Pole anzuordnenden Widerstande, der seinerseits zwecks Vermeidung der Funkenbildung und Erzeugung eines mehr oder weniger intensiven Durchladungsfeldes wiederum abhängig ist von der Entfernung der Pole und der anzuwendenden hohen Spannung. Neben der Höhe der Flüssigkeitssäule kann natürlich auch ihr Querschnitt allen diesen Beeinflussungsfaktoren und auch der den Widerstand und das zugehörige Entladungsfeld durchfliessenden Stromstärke angepasst werden.

Fast gleichzeitig mit diesem Verfahren zur Verbesserung der einzuschaltenden Widerstände gelangte ein anderer Vorschlag Tindal's zur Veröffentlichung, welcher darin besteht, in Apparaten, welche zur molekularen Veränderung von Gasen oder Gasgemischen mittels dunkler elektrischer Entladungen dienen und die eine Hintereinanderschaltung mehrerer Durchladungsabteilungen aufweisen, zwischen diesen Abteilungen Kühleinrichtungen für die durchstreichenden, in den vorher passierten Durchladungsabteilungen erwärmten molekularisch oder chemisch veränderten gasförmigen Stoffen anzuordnen (D. R.-Pat. No. 83 298, amerikanisches Patent No. 587 770, englisches Patent No. 23 297 v. J. 1894, schweizerisches Patent No. 9745). Es sollte auf diese Weise möglich sein, eine bestimmte Konzentration des Gases zu erzielen, die unabhängig ist von den individuellen Eigenschaften der Gasdurchladungsapparate selbst, welche hauptsächlich auf die Dichte des Durchladungsfeldes bezw. dessen Intensität zurückzuführen sind. Bis dahin war es nämlich noch nicht gelungen, bei gleichem Energieaufwande die Menge des zu erzeugenden Produktes in Einklang zu bringen mit der verlangten Konzentration.

Man hatte bis dahin noch nicht erreicht, mit gleichem Aufwande an Energie eine annähernd gleiche Menge des neu herzustellenden Produktes zu erzeugen, wenn man erhöhtere Konzentration verlangte. Wohl hatte man behufs Erzielung einer möglichst hohen Konzentration die bereits einmal den elektrischen Durchladungen ausgesetzten Gase einen zweiten oder dritten u. s. w. Durchladungsapparat durchströmen lassen, aber die Menge an erhaltenem Endprodukt war damit doch nicht verdoppelt, verdreifacht u. s. w. worden, vorausgesetzt, dass der Energieverbrauch der einzelnen Apparate gleich war. Ferner hatte man vergeblich versucht, durch Mässigung der Durchströmungsgeschwindigkeit des Gases durch mehrere hintereinander angeordnete Apparate eine grössere Konzentration zu erzielen.

Da erkannte Tindal, dass die zu erreichende Konzentration des Gases (Ozons) einerseits von der Dauer der Durchladung, andererseits von der Intensität der Durchladungen, drittens von dem Wege, den das Gas in einem Felde von bestimmter Intensität zurücklegt, und endlich von der Temperatur, unter der die Durchladung erfolgt, abhängig ist. Auf diesen Beobachtungen gründete er sein Verfahren, das im Wesentlichen darin besteht, möglichst oft eine Temperaturerniedrigung des zu behandelnden Gases herbeizuführen und zwar jedesmal, bevor es in den zweiten und dritten Durchladungsapparat gelangt. Die Weglänge, die die Gase in den Durchladungsfeldern zurücklegen, darf hierbei selbstverständlich nicht zu gross gewählt werden.

Die im ersten Apparat den Durchladungen ausgesetzten Gase, die hierbei erwärmt worden sind, werden, bevor sie in den zweiten Apparat eintreten, abgekühlt. Die Konzentration steigert sich sodann in letzterem, vorausgesetzt, dass die individuellen Eigenschaften des Apparates dementsprechend sind. Nach Verlassen des zweiten Apparates werden die entströmenden Gase wieder gekühlt und treten dann in einen dritten Apparat ein u. s. w. Eine derartige Kühlung der Gase konnte in den früheren, mit dielektrischen Materialien ausgestatteten Apparaten, in denen die Pole gekühlt wurden, nicht erzielt werden.

Zur Ausübung des im Vorhergehenden beschriebenen Verfahrens hat sich ein System als sehr geeignet erwiesen, bei dem zwischen je zwei Apparaten (Durchladungsabteilen) Kühlvorrichtungen vorgesehen sind, die direkt mit den angrenzenden Abteilungen verbunden sind.

Die Kühlung des zu ozonisierenden Gases nimmt sodann Pridham im wesentlichen durch Expansion des letzteren in dem Ozonisator nach vorheriger Kompression vor; sein Verfahren wird an der Hand der umstehenden Abbildung (Fig. 85) erläutert (englisches Patent No. 29966 v. J. 1896,

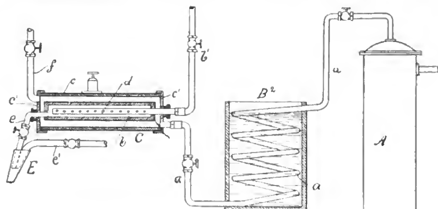


Fig. 85.

amerikanisches Patent No. 574341). In dem Behälter A befindet sich der in geeigneter Weise erzeugte Sauerstoff, der mittels Rohr a durch den Kühler B nach dem Ozonisator C geleitet wird. Während der Sauerstoff durch den Kühler strömt, wird er gleichzeitig komprimiert und gelangt sodann entweder in dem Ozonisator oder einer besonders hierfür vorgesehenen Kammer zur Expansion, wodurch die Temperatur des Gases wesentlich herabgesetzt wird. Der Generator C besteht bei diesem Verfahren aus einem Gefässe c aus dielektrischem Material, zweckmässig Glas, und zeigt die Gestalt einer Röhre, deren Enden mittels Deckeln c' verschlossen sind. Diese Deckel sind mit Oeffnungen versehen, durch welche geeignete Rohre hindurchgehen.

In dem Gehäuse c befindet sich sodann ein anderes, kleineres (metallisches) Gefäss oder eine Büchse b und in dieser eine aus einem mit Durchbohrungen bestehende Sprühvorrichtung d, die mittels Ventiles b_1 mit einem geeigneten Kühlwasserbehälter in Verbindung gesetzt werden kann. Mit dem Innern des Gefässes b steht ferner die Kammer eines geeigneten Ejektors E, mit dessen Hilfe das Innere von b ausgetrocknet und so der Ansammlung von Flüssigkeit, die durch die Sprühvorrichtung d eingeführt wird, vorgebeugt werden kann. Das ozonisierte Gas wird durch das Rohr f abgeführt. Die äusseren Oberflächen von b und c sind mit gepulverter Kohle, Bleistaub oder ähnlichem Material, das eine Aufrauhung oder Körnung der Oberfläche gestattet, überzogen und zeigen auf diese Weise eine Menge erhabener Stellen. Mit diesen Flächen sind nun die Enden der Sekundärspule eines Transformators verbunden, der an einer (Wechsel-) Stromquelle angeschlossen ist.

Die dunklen Entladungen, die zwischen den beiden Belegungen stattfinden, führen das in dem ringförmigen Zwischenraum zwischen den Gefässen b und c strömende Gas in Ozon über. Letzteres wird während dieses Vorganges teils durch die in dem Gefäss b durch Versprühen der Kühlflüssigkeit, teils durch die infolge der Expansion entstandene Kälte auf der für die Ozonisation günstigsten Temperatur gehalten.

Aus dem Jahre 1895 ist sodann noch der Ozonerzeuger nachzuholen, den Marius Otto konstruierte (englisches Patent No. 748 v. J. 1895). Dieser besteht aus einem rechteckigen Gehäuse, das aus Holz oder einem anderen geeigneten Material hergestellt und an seiner Innenseite mit einem Lack oder Firniss überzogen ist, welcher es vor dem Angriff des Ozons schützt. Dieses Gehäuse ruht auf Füssen aus Isoliermaterial (Glas u. dergl.) und beherbergt in seinem Innern eine Anzahl parallel angeordneter Elemente, deren jedes aus zwei flachen Glasplatten mit einer dazwischen gelagerten Aluminium- oder dergl. Platte gebildet ist und an seinem unteren oder oberen Ende Oeffnungen besitzt. Zwischen den Elementen sind sodann noch dünne Streifen von Asbest gelagert, welche einem Entweichen von Gas zwischen den Elementen vorbeugen sollen. Die elektrischen Entladungen finden nun zwischen den nahe aneinander angeordneten Elementen statt und wirken auf das den Apparat im Zickzack durchströmende Gas (Luft) ozonisierend ein. Oberhalb der Element-

enden ist eine Cementschicht gelagert, sodass der ganze Apparat dicht abgeschlossen und das Gas nur durch die in den Elementen vorgesehenen Oeffnungen zirkulieren kann.

Der Apparat hat den Vorteil, dass das Gas nur mit Flächen in Berührung kommt, die von Ozon nicht angegriffen werden. Ausserdem soll eine intensive Ozonisierung der durch den Apparat geleiteten Gase gewährleistet sein.

Eine ähnliche Konstruktion zeigt der etwa ein Jahr später bekannt gewordene Ozonisator desselben Erfinders (englisches Patent No. 5195 v. J. 1896, schweizerisches Patent No. 12244).

Gleichfalls mit einer grösseren Anzahl von den Otto'schen gleichen Elementen arbeitete Yarnold, dessen Verfahren und Apparat den Gegenstand des englischen Patentes No. 24289 v. J. 1895 und des amerikanischen Patentes No. 580244 bildet.

Yarnold geht in der Weise vor, dass er die mit Hilfe eines Gebläses angesaugte Luft durch kaustisches Alkali oder ein anderes geeignetes Bad leitet, um sie von Verunreinigungen zu befreien, sie sodann trocknet und kühlt. Die gekühlte Luft strömt hierauf durch Leitungen, welche zwischen den Elementen eines Ozonisators gebildet werden. Diese Elemente sind, wie schon oben erwähnt, nach Art derjenigen Otto's zusammengesetzt, zeichnen sich jedoch vor jenen dadurch aus, dass sie dem dagegen strömenden Gase eine gewellte oder gerippte Oberfläche darbieten, sodass es in Wirbelung gerät, wodurch eine höhere Ausbeute an Ozon erzielt werden soll.

Der Anschauung, welche von allen denjenigen, die sich mit der Ozonerzeugung im Grossen beschäftigten, geteilt wurde, dass nämlich ein langes Verweilen der Luft (ev. noch unter Druck) in der Einflusszone der elektrischen Entladungen eine Steigerung der Ausbeute an Ozon zur Folge haben müsse, trat Andreoli entgegen, indem er die Luft rasch durch den Ozonisator strömen liess. Nach seinen Beobachtungen wurde durch das lange Verweilen der zu ozonisierenden Luft zwischen den Elektroden eine Steigerung des Einflusses der Wärme hervorgerufen, welche gleichbedeutend mit der Wiederzersetzung einer entsprechenden Menge des erzeugten Produktes (Ozons) ist.

Ein rasches Durchströmen der Luft durch die Entladungszone des Ozonisierapparates erzielt er nun in der Weise, dass er einerseits die Elektroden als (durch dielektrische Zwischenmittel von einander geschiedene) langliche Kasten von geringer Höhe gestaltet, zwischen denen die Luft gleichmässig in die Breite verteilt, auf dem natürlichen Wege von unten nach oben streicht und andererseits oberhalb der aus diesen niedrigen Elektroden zusammengesetzten Ozonisierungsbatterie der Luft eine Abströmungsöffnung dargeboten wird, die, der nicht ganz zu vermeidenden Erwärmung entsprechend, weiter ist, als die unten befindliche Eintrittsöffnung (D. R. P. No. 96058, englisches Patent No. 10372 v. J. 1896, amerikanisches Patent 577636). Die Luft kann sich also rasch bewegen und hat dabei eine Wärmezone von nur geringer Höhe zu durchmessen, infolgedessen der von der Kühlung hinterlassene Wärmerest nur einen sehr beschränkten zersetzenden Einfluss ausüben kann.

Der Apparat selbst ist leicht herzustellen und einfach zu gestalten. Er besteht aus einem in drei Kammern geteilten Kasten, in dessen mittlere Kammer D die Elektroden eingesetzt werden (vergl. Fig. 86 u. Fig. 87).

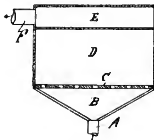
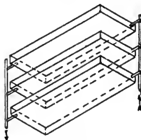


Fig. 86.


Fig. 87.

Letztere sind rechteckige, metallene Kästen von geringer Höhe, die, wie die Pfeile andeuten, von einem Kühlmittel durchströmt werden; hierbei münden die Elektroden gleichen Zeichens unten in eine gemeinsame

Zu- und oben in eine gemeinsame Ableitung. Die zu ozonisierende Luft strömt von unten durch die Oeffnung A zunächst in die trichterförmige Verteilungskammer B, welche durch die mit einer der Anzahl der Elektrodenzwischenräume entsprechenden Anzahl Längsschnitte versehene Platte C abgedeckt ist. Durch diese Längsschnitte wird die Luft gleichmässig zwischen die Elektroden verteilt, in dem diese so in der Kammer D angeordnet werden, dass ihre Zwischenräume die Fortsetzungen der Verteilungsschlitze bilden. Aus den Elektrodenzwischenräumen tritt die ozonisierte Luft oben in die mit weitem Abzug F versehene Entleerungskammer E.

Die Aufgabe, Ozon in einfacher Weise in jeder gewünschten Menge herzustellen, suchte weiter Verley durch Konstruktion eines Apparates zu lösen, der im wesentlichen aus einer polierten Metallplatte und einer auf der dieser Metallplatte abgekehrten Seite versilberter Glasplatte besteht, wobei beide Platten in der Weise über einander angeordnet sind, dass sie einen schmalen Zwischenraum zwischen sich lassen, in dem die Ozonisierung des zugeführten Gases erfolgt (englisches Patent No. 17228 v. J. 1896, schweizerisches Patent No. 13892). Als Kühlmittel sind hierbei von dem Erfinder Wasser, Luft und expandierende Gase vorgeschlagen worden.

Dieser Forscher verbesserte später das Verfahren der Ozonerzeugung mittels Wechselstrom in der aus folgendem ersichtlichen Weise: Bereits mehrfach waren Versuche darüber angestellt worden, wie sich die Ozonerzeugung mit steigender Wechselzahl der Wechselstrommaschinen verhält. So hatte Fröhlich festgestellt, dass die Ozonbildung bis zu einem gewissen Maximum der Wechselzahl zu-, dann aber wieder abnimmt. Ferner hatte Nernst die Wechselzahlen, welche etwa der Schwingungszahl des blauen Lichtes entsprechen, aus theoretischen Gründen als besonders wirksam erklärt, jedoch gleichzeitig Zweifel darüber ausgesprochen, ob ein auf dieser Theorie begründetes Verfahren ausführbar sein würde.

Auf dieser Erkenntnis, dass eine weit höhere Wechselzahl, als sie mit Maschinen jemals zu erreichen ist, für die Ozonisierung von Vorteil ist beruht nun die Erfindung Verleys, welcher Schwingungen höherer Frequenz durch die Anwendung eines zu dem Ozonisator parallel geschalteten Kondensators erzeugt (englisches Patent No. 1337 v. J. 1897, D. R. Pat. No. 108376). Bekanntlich tritt, nach Kirchhoff und Thomsen, bei Entladungen von Kondensatoren und gewissen Verhaltnissen zwischen Selbstinduktion und Kapazität, eine oscillatorische Bewegung der Elektrizität ein.

Es muss hier der Theorie Maxwells gedacht werden, gemäss welcher in den Ozonisatoren die Moleküle der Dielektrika Glas und Luft bezw. Sauerstoff infolge der Stromumkehrung der sogenannten dielektrischen Verschiebung unterliegen. Hierbei polarisieren sich die fest in ihrer Gleichgewichtslage gehaltenen Glasmoleküle bei jeder Stromumkehrung entgegengesetzt, während die leicht beweglichen Sauerstoffmoleküle eine thatsächliche Verschiebung im Sinne der Kraftlinien erfahren. Licht und Wärme wird erzeugt und die Sauerstoffmoleküle zerfallen durch ihren heftigen Zusammenprall bei jeder der äusserst schnellen Stromumkehrungen in ihre Atome, und diese treten dann zum Teil unter Bildung von O_3 zusammen. Dieser Vorgang findet unter Wärmebindung statt.

(Schluss folgt.)

REFERATE.

Untersuchungen an Zellen, die auf der reciproken Wirkung der oxydierenden und reduzierenden Flüssigkeiten beruhen. — Gewöhnliche lösliche Körper. — Wirkung der Säuren auf die Basen. Von Berthelot.*) (L'Electrochimie. VII. 5.)

Die Entstehung der freien Sauren, die in den animalischen Sekreten enthalten sind, besonders im Magensaft, Urin, Muskelsaft, ist eine wohlbekannte Thatsache; aber die Bedingungen, die diesen Bildungen zu Grunde liegen, sind bis jetzt schlecht erklärt. Zweifellos spielt die chemische Wirkung des Sauerstoffs einerseits und diejenige des Wassers andrerseits in dieser Hinsicht eine wesentliche Rolle. Diese Ursachen erscheinen jedoch nicht als genügend, um sich über die plötzlichen örtlichen Erscheinungen aufzuklären, die in den Drüsengeweben beobachtet worden sind. Zweifellos werden die

*) Im Sinne des Referates im vorigen Heft S. 74 bringen wir nachstehend ein ausführliches Referat einer weiteren Arbeit Berthelots.

doppelten Zersetzungen der Salze gewisser komplexer Säuren, besonders der Phosphate, hervorgerufen, um einen Teil der Wirkungen, besonders bei den Harnsekreten, zu erklären: denn der wirkliche Prozess, der sich bei den physiologischen Erscheinungen in den Nieren und Magenwänden abspielt, ist uns unbekannt.

Indem ich mich auf den rein chemischen Standpunkt stelle, habe ich bei andern Untersuchungen versucht, die Art der Reaktionen, bei denen die Säure aus gewissen doppelten Zersetzungen entsteht, durch eine Anzahl methodischer Experimente, oder während eines ganzen Jahres fortgesetzt wurde, genauer zu erklären.

Indessen ist eine allgemeine Bedingung für die Bildung von Säuren in der Natur vorhanden, nämlich die Elektrolyse, die unter Umständen dazu treten kann. Diese Möglichkeit kann nicht bestritten werden, seitdem man das Vorhandensein gewisser elektrischer Ströme im menschlichen und tierischen Körper festgestellt hat; sie kann sogar noch unterstützt werden durch besondere Vorrichtungen, wie sie z. B. im Zitterrochen vorhanden sind, die heftige elektrische Entladungen abgeben und Akkumulatoren vergleichbar sind. Diese Erscheinung ist aber bis jetzt fast garnicht untersucht worden.

Im folgenden will ich eine Anzahl von synthetischen Versuchen auseinandersetzen, welche zeigen sollen, durch welche chemischen Reaktionen man durch Elektrolyse die Säuren, selbst die stärksten, wie Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, frei machen kann. Es sind dies Säuren, deren Vorhandensein in den Magensekreten und der Oberfläche der Organe gewisser Mollusken thatsächlich nachgewiesen ist.

Bekanntlich werden die Sekrete an den Wänden der Gewebe und in gewissen speziellen Zellengruppen erzeugt, die von einem ununterbrochen zirkulierenden Blutstrom durchflossen werden. Die chemischen Reaktionen, durch welche die Sekrete erzeugt werden, bestehen also zwischen dem Material der Organe und des Blutes, teils direkt, teils nach einer momentanen Trennung, die aus einer vorhergehenden Dialyse entspringt; dies ist speziell der Fall bei der Magen- und Harnsäure. Um von dieser Art Reaktionen eine Vorstellung zu bekommen, muss man bedenken, dass das Blut mineralische Salze, wie Chlornatrium enthält; ferner organische Salze, wie die Bikarbonate, welche aus einesteils sehr schwachen Säuren gebildet sind; unmittelbar oxydierbare Stoffe; schliesslich Sauerstoff in gelöstem und gebundenem Zustande.

Infolge der beständigen Zirkulation in den Gefässen geben die Blutkörperchen nach und nach diesen Sauerstoff an das Körperinnere ab, welchen sie in den Lungen der atmosphärischen Luft wieder entnehmen.

Sind diese Daten bekannt, so können die chemischen Reaktionen, welche die Elektrolysen in der Natur hervorrufen, nur die folgenden sein, welche die Konstitution der zur Wiedererzeugung derselben dienenden Zellenelemente erklären, und zwar:

Reziproke Wirkung zweier ungleich konzentrierter Lösungen und die Reaktion einer Säure auf eine lösliche Natrium- oder Ammoniakbase, oder auf neutrale Salze dieser Basen, die teils von derselben Säure, teils von einer andern gebildet sind, und ferner die Reaktion einer Base auf die neutralen Salze der Base.

Ich habe die elektromotorischen Kräfte der Zellen, die auf diese Reaktionen sich gründen, erklärt und zugleich gezeigt, dass sie unter den gewöhnlichen Bedingungen, welche den in der Natur beobachteten vergleichbar sind, keine merkenswerte Elektrolyse abzugeben und imstande scheinen, die chemischen Wirkungen zu erzeugen, welche dort verwirklicht sind.

Ich bin so dazu geführt worden, bei den vorhergehenden Systemen die Assoziation der oxydierenden und reduzierenden Reaktionen zu studieren, die mit dem Leben und dem physiologischen Gleichgewicht der Organe vereinbar sind.

Ich habe als oxydierende neutrale Verbindung, welche in gewisser Beziehung dem Hämoglobin vergleichbar ist, das Wasserstoffsuperoxyd und als leicht oxydierbare Verbindung von der Ordnung derjenigen, welche in der Natur existieren, Glukose, Formol, Pyrogallussäure und in gewissen Fällen Ameisensäure angewendet.

Jedes Zellenelement, das derart aus der Zusammenwirkung einer eigentlichen Salz-Reaktion und einer Oxydations- oder Reduktionswirkung zusammengesetzt ist, kann als Resultante der Vereinigung zweier Elemente betrachtet werden, die auf zwei Ordnungen verschiedener Reaktionen begründet sind.

Diese Kombination kann Zellen von merkenswerter elektrolytischer Stärke ergeben, d. h. eine regelmässige und beständige merkliche Zersetzungen erzeugen, ähnlich der Abscheidung einer Drüse. Es dürfte hier der Ort sein, zu bemerken, dass die Oxydation, welche von dem elektrolytischen Sauerstoff hervorgerufen wird, für die Bestimmung der E. M. K. der Zelle und besonders für die Erzeugung einer beständigen Elektrolyse notwendig ist.

Dasselbe gilt jedoch nicht von dem von aussen stammenden Sauerstoff, wie demjenigen der Atmosphäre, da dieser auf die Pyrogallussäure z. B. nur dann einwirkt, wenn er vorher gelöst und durch Diffusion in die Nähe der negativen Elektrode gebracht wird, d. h. dass, wenn der ursprünglich gelöste Sauerstoff, dessen Verhältnis bekanntlich gering ist, einmal aufgebraucht ist, derselbe sich auf Kosten der umgebenden Atmosphäre nur ausserordentlich langsam erneuert.

In thermochemischer Hinsicht, d. h. hinsichtlich der Reaktionen, welche die für die andauernde Elektrolyse der Zellen notwendige Energie liefern, ist die Pyrogallussäure ausserordentlich wirksam. Sie entwickelt thatsächlich 50—60 Cal bei Absorption von 1 Atom Sauerstoff. Diese Reaktionen entsprechen denjenigen bei der totalen Verbrennung im menschlichen Körper.

Wo der Sauerstoff nicht frei ist, sondern schon gebunden, kann diese Wärmemenge je nach den Umständen vermindert oder vermehrt werden. Ersteres tritt ein, wenn der Sauerstoff im voraus mit dem Hämoglobin vereinigt ist, wobei 7,6 Cal. pro Atom entwickelt werden. Die Wärmemenge kann aber im Gegenteil auch vermehrt werden, unter Bedingungen, die denjenigen vergleichbar sind, wo der Sauerstoff durch das Wasserstoffsuperoxyd abgegeben wird; denn er entwickelt auf diese Weise 21 Cal. mehr als im freien Zustande, das macht 70—80 Cal. für Pyrogallussäure.

Diese Ziffern scheinen einer Zunahme der E. M. K. um 2 Volt ungefähr für freien Sauerstoff und um 3 Volt für Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd zu entsprechen. Es sind dies jedoch extreme Werte, da die Reaktionen der elektrolytischen Ketten, welche die E. M. K. bestimmen, nicht genau bekannt sind.

Nach meinen Messungen erniedrigt thatsächlich die Pyrogallussäure, wenn sie einer sauren (Schwefelsäure) oder Salz-Lösung (Natriumsulfat) hinzugefügt wird, die E. M. K. um ungefähr 0,8 Volt, welche notwendig sein würde, um das angesäuerte Wasser oder das Natriumsulfat zu zersetzen: dieser Wert entspricht ungefähr 18 Cal.

Die Wärmemenge, welche durch die Oxydation der Pyrogallussäure bei äusserer Elektrolyse entsteht, würde also ein Drittel derjenigen betragen, die bei einer totalen Oxydation auftreten würde.

Diese selben Zahlen sind grösser als die Zunahme der E. M. K. eines Zellenelements; diese Zunahme erreicht nach meinen Erfahrungen ein Maximum von 0,3 bis 0,4 Volt, welche 8 bis 10 Cal. entsprechen würde.

Die Zunahme, welche von dem augenblicklichen Einwirken der Pyrogallussäure (am negativen Pol) und des Wasserstoffsuperoxydes (am positiven Pol) an zu beobachten ist, hat 0,5 Volt nicht überschritten, was 12 Cal. ungefähr entsprechen würde.

Die oxydierenden und die oxydierbaren Körper können, um Zellenelemente zu bilden, einander direkt entgegengesetzt sein. Infolge der geringen elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen der vorhergehenden Verbindungen sind aber solche Elemente wenig praktisch. Ich habe daher zu folgenden Hilfsmitteln gegriffen:

1. Hinzufügung eines Agenses, um die Lösungen der vorhergehenden Körper leitungsfähig zu machen.

Wenn dieses Agens angewendet wird gemäss eines den Polen der Zelle identischen Verhältnisses, und wenn letztere mit einer einzigen oxydierbaren (oder oxydierenden) Lösung gefüllt ist, so ist klar, dass kein Strom entstehen kann. Der elektrische Strom kann aber bei einer in beiden Gefässen gleichen Flüssigkeit erzeugt werden, wenn man an einem Pole die oxydierbare Verbindung hinzufügt. Er wird besonders intensiv sein, wenn das zur Erzeugung der Leitungsfähigkeit dienende Agens eine auf den oxydierbaren Körper geeignete Wirkung ausübt: z. B. eine Natron-Lösung in beiden Gefässen und Formol aus einem Pole.

2. An zwei verschiedenen Polen setzt man einen oxydierenden Körper einem oxydierbaren Körper gegenüber. Beide Körper sind in einer leitenden Flüssigkeit gelöst, z. B. konzentrierte Schwefelsäure oder Chlornatriumlösung.

3. Das Agens, welches die Flüssigkeiten leitungsfähig macht, kann in beiden an dem Pole befindlichen Flüssigkeiten in ungleichem Verhältnisse angewandt werden: in diesem Falle erzeugt dasselbe aus sich selbst einen Strom. Unter dieser Bedingung kann der oxydierbare Körper an den einen oder den andern Pol gebracht werden, wodurch verschiedene E. M. K. erzeugt werden.

4. In diesem Falle kann man auch den an dem einen Pol befindlichen oxydierbaren Körper einem am andern Pol liegenden oxydierenden Körper gegenüberstellen.

5. Dies führt zu einer dritten und letzten Ordnung von allgemeineren Erscheinungen, d. h. zu den komplexen Reaktionen, die den Bedingungen im Körper der lebenden Wesen ziemlich ähnlich sind: zwei bestimmte Verbindungen von Salzen (Säure, Base oder Salz) sind an beiden Polen zugleich mit einem oxydierenden Körper an dem einen Pole vorhanden; oder es ist ein oxydierbarer Körper am andern Pole oder auch es sind ein oxydierender Körper an dem einen und ein oxydierbarer Körper am andern Pole vorhanden.

Ich habe experimentell Zellen, die unter jeden der eben unterschiedenen Bedingungen zusammengestellt sind, untersucht.

Versuche.

Die sauren Lösungen entsprachen der Konzentration eines Aequivalents E = 5 l; Wasserstoffsuperoxyd und Pyrogallussäure (M = 5 l) wurden jedem Gefässe hinzugefügt und zwar im Verhältnis 1/5 des Volumens der leitenden Flüssigkeit.

Im folgenden führe ich die beobachteten Zahlen an:

1. Reines Wasser. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2, so rein wie möglich; inneres Gefäss (+ Pol) und Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ äusseres (— Pol): 0,15 Volt.

2. Konzentrierte Lösung von Chlornatrium. H_2O_2 allein im inneren oder äusseren Gefäss (+ Pol): 0,11 Volt. (2,5 Cal.)

Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ allein in einem der beiden Gefässe (— Pol): 0,25 Volt. (6 Cal.)

H_2O_2 im inneren Gefäss (+ Pol) und $C_6H_6O_3$ im äusseren Gefäss (— Pol): 0,20 Volt. (4,7 Cal.)

Saure Lösungen.

3. Konzentrierte Lösung von Chlorwasserstoffsäure. H_2O_2 allein im inneren oder äusseren Gefäss (+ Pol): 0,01 Volt; das andere

Gefass ist der negative Pol. $C_6H_6O_3$ allein in einem der beiden Gefässe (— Pol); das andere Gefäss ist der + Pol.

Zur Kontrolle fügt man, bis die Spannung o ist, dem andern Gefässe Pyrogallussäure hinzu. Ebenso H_2O_2 in beiden Getässen.

Schliesslich H_2O_2 inneres Getäss (+ Pol) und $C_6H_6O_3$ äusseres Gefass (— Pol): 0,24 Volt (5,7 Cal.).

Die Wirkung der Pyrogallussäure ist also überwiegend; die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd am andern Pole strebt jedoch darnach dieselbe zu vergrössern.

4. Konzentrierte Losung von Schwefelsäure. H_2O_2 allein, inneres Gefäss (+ Pol) 0,12 Volt; $C_6H_6O_3$ allein, ausseres Gefäss (— Pol), 0,20 Volt (4,1 Cal.), H_2O_2 inneres Gefäss (+ Pol) und $C_6H_6O_3$ äusseres Gefäss (— Pol): 0,21 Volt. (4,9 Cal.)

12 Elemente des letzteren Systems (2,5 Volt) haben keine im Voltmeter anerkennenswerte elektrolytische Wirkung hervorgerufen, selbst mit angesäuertem und mit Pyrogallussäure versetztem Wasser.

5. Konzentrierte Lösung von Milchsäure.

H_2O_2 allein, inneres Gefäss (+Pol): 0,01 Volt; $C_6H_6O_3$ äusseres Gefäss allein (— Pol): 0,20 Volt, H_2O_2 inneres Gefäss (+ Pol) und $C_6H_6O_3$ äusseres Getäss (— Pol): 0,20 Volt, (4,7 Cal.)

Die Spannungen, die durch die Wirkung des oxydierenden und oxydierbaren Korpers entstehen, sind, wie man sieht, für die vorhergehenden Säuren wenig verschieden. Anders verhalten sich die leichter oxydierbaren Säuren.

6. Konzentrierte Losung von Oxalsäure. H_2O_2, äusseres Gefäss allein: 0,02 Volt. $C_6H_6O_3$ inneres Getäss allein: 0,045 Volt.

12 Elemente dieses Systems haben gleichfalls keine elektrolytische Wirkung hervorgerufen, selbst bei Hinzufügung von Pyrogallussaure.

7. Konzentrierte Lösung von Ameisensäure. Bei dieser Saure zeigt sich besonders die Polarisation; denn mehrere verschiedene Ursachen haben thatsächlich stets verschiedene Resultate ergeben:

{ $C_6H_6O_3$	innen:	0,40;	dann	H_2O_2	aussen:	0,27 (9,4 Cal. am Anfang, alsdann 6,4 Cal.)
H_2O_2	aussen:	0,03;	„	$C_6H_6O_3$	innen:	0,29.
$C_6H_6O_3$	aussen:	0,32;	„	H_2O_2	innen:	0,27
{ H_2O_2	innen:	0,07;	„	$C_6H_6O_3$	ausen:	0,26.

Im letzteren Falle scheint, dass die Resultate nicht dieselben sind, wie sie sein sollten, wenn man die negative Reihe der Wirkung verändert; d. h. je nachdem man zuerst Wasserstoffsuperoxyd in dem einen Gefäss hinzufügt, und alsdann Pyrogallussaure in dem andern oder umgekehrt. Diese Anomalie erklärt sich übrigens, wenn man voraussetzt, dass die Kette der Reaktionen in dem vollständigen System von der ersten durch das Anfangsagenz bestimmter Wirkung abhängt.

12 Elemente eines ähnlichen Systems haben bei der Zersetzung der konzentrierten Schwefelsäure selbst unter Hinzusetzung von Pyrogallussäure im Voltmeter keine merkenswerte elektrolytische Wirkung gezeitigt.

Aus den soeben aufgeführten Versuchen geht hervor, dass die sauren löslichen Korper zur Erzeugung einer wirksamen Elektrolyse nicht gut geeignet sind.

Losliche alkalische Körper.

1. Konzentrierte Natron-Losung. Die Anwendung des Natrons (E = 5[1]), als gemeinsamer Losungskorper in beiden Gefassen, hat deutlichere Resultate ergeben.

Man hat die Wirkung der Pyrogallussäure, des Formols und der Glukose untersucht.

H_2O_2 in einem Gefäss allein, 0,02 Volt, d. h. keine merkliche Reaktion.

$C_6H_6O_3$, Pyrogallussaure in einem Gefäss allein: 0,32 Volt (7,2 Cal.).

			Volt					Volt Cal.
$C_6H_6O_3$,	inn.	Gef.:	0,015;	dann	H_2O_2,	auss.	Gef.:	0,51 (12,0)
H_2O_2	äuss.	„	0,51;	„	$C_6H_6O_3$	inn.	„	0,53 (12,4)
{ $C_6H_6O_3$	„	„	0,33;	„	H_2O_2	„	„	0,66 (15,8)
{ H_2O_2	inn.	„	0,54;	„	$C_6H_6O_3$	äuss.	„	0,44 (10,4)

Elektrolytische Versuche:

$C_6H_6O_3$ allein an dem einen Pol.

12 Elemente dieses Systems (4 Volt) bestimmen die langsame Bildung der Gase im Voltmeter bei konzentrierter Schwefelsäure bei einem Druck von 0,03 m. Desgleichen trennen sie in einer Natrium-Sulfatlösung (Druck 0,76 m) die Saure und die Base.

An dem einen Pol sei $C_6H_6O_3$ und am andern H_2O_2: 0,28 Volt (6,6 Cal.).

12 Elemente dieses Systems (3,4 Volt) bestimmen das Auftreten der Gase in der konzentrierten Schwefelsäure des Voltmeters, selbst unter dem Druck von 0,76 m.

Bei dem niederen Druck von 0,03 m erfolgt diese Gasentwickelung rapid. Man bemerkt auch die Zersetzung der Na_2SO_4 in Saure und Base.

Formol (CH_2O) im inneren Gefass allein. 0,48 Volt (11,7 Cal.). Das Natron, der gemeinsam geloste Korper, ist in beiden Gefässen vorhanden.

6 Elemente dieses Systems (2,9) und sogar schon 4 Elemente (1,9 Volt) genügen zur Zersetzung der konzentrierten Schwefelsaure im Voltmeter, bei einem Druck von 0,76 m, ebenso wie zur Zersetzung Schwefelnatriums in Saure und Base.

Glukose ($C_6H_6O_3$) im inneren Gefäss: 0,05 Volt. In die äussere Zelle bringt man alsdann H_2O_2; die Spannung fällt auf 0,005 Volt; Polarisation. R.

Die Geschichte und der augenblickliche Stand der elektrolytischen Läuterung des Nickels. Titus Ulke. (Elektrochem. Industry, vol. 1, No. 6, pp. 208—212, 1903.)

Der erste Versuch, Nickel auf elektrolytischem Wege aus seinen Legierungen und Erzen auszuscheiden und dabei diese Substanzen in mehr oder weniger kontinuierlichem Prozess zu läutern, wurde wohl durch Emil André im Jahre 1877 gemacht. Sein Verfahren wurde jedoch in Anbetracht seiner Mängel bald wieder aufgegeben. Zahlreiche andere Methoden sind seitdem vorgeschlagen und patentlich geschützt worden, so dass heutzutage in Deutschland, England, Canada und den Vereinigten Staaten umfangreiche Werke bestehen, in denen Nickel elektrolytisch geläutert wird. Da dieselben äusserst schwer zugänglich sind, so ist es eine dankenswerte Aufgabe, wenn Verfasser die wichtigsten so ausführlich beschreibt, wie die ihm zu Gebote stehenden Daten es gestatten.

I. Die Vivian'sche Fabrik.

Bei der Behandlung von kanadischen nickel-, kobalt- und kupferhaltigen Erzen nach dem »nassen« Verfahren wurden bei einem gewissen Stadium grosse Mengen Rückstände erhalten, die zu Anoden für elektrolytische Läuterung eingeschmolzen wurden. Diese Anodenplatten aus Nickelkupferlegierung wurden in mit Blei ausgekleideten Niederschlagströgen angebracht; dieselben enthielten eine angesäuerte Lösung von Kupfersulfat; als Kathoden dienten Kupferelektroden. Beim Durchgang des elektrischen Stromes wurde nur Kupfer niedergeschlagen, sodass die Lösung an Nickel angereichert und ärmer an Kupfer wurde, bis sie schliesslich herausgenommen und auf Gewinnung des Nickels speziell behandelt wurde.

Die in Swansea errichtete Anlage war auf die Behandlung von 10 Tonnen Kupfer und Nickel pro Woche eingerichtet, eine Leistung, die allerdings niemals erreicht wurde. Die Anoden enthielten etwa 60% Cu und 40% Ni. Die Elektroden waren in Vielfachserien angebracht, und 40 mit derartigen Elektrodensystemen versehene Tröge arbeiteten mit einer Stromdichte von 10 Amp. pro Quadratfuss, wozu noch 10 mit Bleianoden versehene und zur Entfernung der letzten Spuren Kupfer aus der Lösung bestimmte Tröge kamen.

Es stellten sich nun im Betriebe mancherlei Uebelstände heraus, die nur zum Teil sich beseitigen liessen; das Verfahren wurde daher im Jahre 1894 aufgegeben und die Fabrik geschlossen.

II. Die Balbach'sche elektrolytische Nickelraffinerie.

Diese grösste und erfolgreichste von allen bis jetzt errichteten elektrolytischen Nickelraffinerien hat ihr Verfahren stets eifersüchtig geheimgehalten, sodass die seither angestellten wissenschaftlichen Untersuchungen über die besten Bedingungen, unter denen ein derartiger Prozess einzuleiten ist, von anderer Seite und unabhängig von den hier gewonnenen Resultaten haben erfolgen müssen.

Verfasser hat sich davon überzeugt, dass Nickelkathoden aus dieser Fabrik ganz hervorragend rein und stark sind, was vor allem an der völligen Abwesenheit von Kohlenstoff, Silizium und Schwefel liegt, der das Fabrikat seine erhöhte Dehnbarkeit, Hämmerbarkeit und Zugkraft zu verdanken hat. Die einzige Verunreinigung war, ausser Kobalt, nur noch Eisen, und auch dieses nur bis zu 0,25%, was doch in Anbetracht der engen elektrochemischen Verwandtschaft der beiden Elemente gewiss ein ausgezeichnetes Resultat ist.

Verfasser nimmt an, dass das in dieser Fabrik übliche Verfahren mit einem von Prof. Foerster vor drei Jahren veröffentlichten so ziemlich identisch war. Nach diesem Verfahren können feste Platten reinen Metalls in jeder beliebigen Dicke aus neutralen Sulfatlösungen niedergeschlagen werden, die auf etwa 50—60° C. erwärmt sind. Die Kathoden sowie die Anordnung des ganzen Apparates war wahrscheinlich der Kupferraffinerie der Gesellschaft entsprechend eingerichtet. Die Rohnickelanoden (mit etwa 94—97% Ni) wurden von ihrem Nickeloxyd in einem Flammofen reduziert. Die Anodenabfälle und -rückstände vom elektrolytischen Prozess wurden in der Orlord'schen Fabrik wieder in Nickelanodenöfen gebracht und so lange elektrolytisch behandelt, bis sie so reich an wertvollen Metallen waren, dass besondere Läuterung und Ausscheidung in lohnender Weise vorgenommen werden konnte.

Augenblicklich ist dieses Verfahren jedoch bei der Balbach Smelting Co. nicht mehr in Gebrauch; Verfasser nimmt als teilweisen Grund hierfür die damit verbundene umfangreiche Bildung von Anodenabfällen an.

III. Die Cleveland'sche Nickel- und Kupferraffinerie.

Das hier angewandte, von Herrn D. H. Browne erfundene Verfahren besteht aus folgenden Einzeloperationen: Anoden aus Kupfernickellegierung und Kathoden aus reinem Kupfer werden in einer Lösung von Kupfernickelchloriden aufgehängt, die fortwährend durch Passieren eines mit dem zu behandelnden bessemerisierten Erz oder der Legierung angefüllten Turmes regeneriert wird, in Berührung mit Salzlösung und dem durch den Nickel-Niederschlagsprozess entwickelten Chlorgase. Wenn der Elektrolyt mit Nickel angereichert und das Kupfer fast vollständig an der Kupferkathode niedergeschlagen ist, wird der Rest an Kupfer wahrscheinlich mit Schwefelwasserstoff behandelt und entfernt, das Eisen mit Ammoniak angefüllt und abfiltriert und die zurückbleibende warme neutrale Nickelchloridlösung in Berührung mit Kohleanoden in einer mit Wasser verschlossenen Kammer und

reinen Nickelblechkathoden elektrolysiert. Das in der Anodenkammer entwickelte Chlor wird nach dem Regenerierturm befördert, wo es mit zum Auflösen von weiterem Nickel und Kupfer aus dem behandelten Material dient. Die Errichtung einer grösseren Fabrik nach obigem System soll in geeigneter Lage geplant sein.

IV. Die Hamilton'sche Nickelkupferraffinerie.

In dieser vor etwa drei Jahren in Hamilton, Ontario, gebauten Fabrik wird das Frasch'sche Verfahren zur Anwendung gebracht. Dieses besteht im wesentlichen aus der Elektrolyse einer Soolelösung, bei der in der Kathodenabteilung eines geteilten elektrolytischen Troges eine Lösung von Natronlauge und in der Anodenabteilung, in der der Nickelkupferrohstein untergebracht ist, Chlor gebildet wird, die Metalle in letzterem werden aufgeklärt und bilden Chloride.

Das in der so erhaltenen Lösung befindliche Kupfer wird durch elektrischen Niederschlag gewonnen; das Nickel wird vom Kobalt und Eisen und die zurückbleibenden Spuren von Kupfer als Nickel- und Ammoniumdoppelsalz getrennt, während die Alkalilauge aus der aus der Kathodenabteilung entnommenen Lösung als Nebenprodukt regeneriert wird.

Weder dieses noch das früher in der Hamilton'schen Fabrik angewandte Hoepfner'sche Verfahren hat sich bewährt, so dass der Betrieb jetzt eingestellt ist.

V. Die Papenburger Nickelkupferraffinerie.

Die der Allgemeinen Elektrometallurgischen Gesellschaft zu Papenburg an der Ems gehörende Anlage hat bis vor kurzem ein etwas modifiziertes Hoepfner'sches Verfahren angewandt, bei dem eine Chloridlösung benutzt wurde. Nach neueren Berichten hat die Gesellschaft jedoch diese Methode als unökonomisch aufgegeben und wird die Papenburger Fabrik augenblicklich umgebaut.

VI. Die Kupfer- und Nickelraffinerie zu Sault Ste. Marie.

Diese Raffinerie, deren Anlage seitens der amerikanischen Consolidated Lake Superior Co. geplant wird, soll für eine tägliche Produktion von 75 Tonnen Feinkupfer, 7,5 Tonnen Feinnickel, sowie für die Läuterung der in den zu behandelnden Substanzen enthaltenen Edelmetalle nach dem vom Verfasser vorgeschlagenen verbesserten Verfahren eingerichtet werden. Im besonderen sollen Anoden aus nickelhaltigem Rohkupfer (etwa 88 % Cu und 8,8 % Ni) verwandt werden. Verfasser empfiehlt die Anwendung von Thum'schen Elektrodenrahmen, die aus einem nichtleitenden Rahmen bestehen, welcher das zu läuternde, feingepulverte oder körnige nickelhaltige Material enthält; dieser Rahmen ist auf der dem positiven Leiter gegenüberliegenden Seite durch eine abnehmbare Nickelplatte oder ein eingefettetes Kupferblech geschlossen, auf der anderen Seite durch eine Scheidewand aus Musselin oder anderem geeignetem Material. Eine Anzahl solcher Rahmen wird im elektrolytischen Troge, dem Serienverfahren entsprechend, zusammengesetzt; der positive Strom wird dem als Anode dienenden zu läuternden Material des ersten Elements zugeführt, und der negative Strom aus der Kathodenplatte des letzten Elements entnommen, ohne dass irgend welche Zwischenleiter ausser den Elementen selbst dabei beteiligt wären. Oben an dem Rahmen ist eine Oeffnung angebracht, durch die das Anodenmaterial eingeführt wird. Nach dem vom Verfasser vorgeschlagenen Verfahren würde das Nickel nicht in kompaktem Zustande (nach vorhergehendem Schmelzen), wozu sehr hohe Temperaturen und daher bedeutend höherer Energieaufwand erforderlich wäre, sondern in körniger Form erhalten. Der Elektrolyt muss in jedem Falle durchaus neutral erhalten werden.

Schlussfolgerungen.

In den Verfahren für elektrolytischen Niederschlag von Nickel mit unlöslichen Anoden ist in neuerer Zeit kein wesentlicher Fortschritt erzielt worden. Wenn das Metall in grossem Massstabe vermittelst löslicher Anoden gewonnen wird, so wird der Elektrolyt beständig auf vorher bestimmter Konzentration und auf dem Neutralitätspunkt erhalten; von dieser Bedingung hängt in hohem Masse die Natur des Niederschlages und der kommerzielle Erfolg des Verfahrens ab. Wenn unlösliche Anoden beim Läutern von Nickel angewandt werden, so bleibt hingegen für jedes Aequivalent niedergeschlagenen Metalles im Elektrolyten ein Aequivalent freier Säure; infolgedessen kann der Nickelniederschlag verdorben werden, die chemischen und elektrischen Verhältnisse des Bades werden verändert, Polarisation tritt ein, und der Widerstand des Elektrolyten nimmt zu. Da daher Spannungsdifferenz und Energieaufwand entsprechend vergrossert werden müssen, können die Kosten des Verfahrens mit unlöslichen Anoden im Vergleich zu dem, bei welchem lösliche Anoden zur Anwendung kommen, so hoch werden, dass seine Anwendung sich geradezu verbietet.

A. G.

Experimentaluntersuchung gewisser Elektrodenwirkungen. — H. T. Barnes. (American Elektrician, XV, No. 5, p. 227, 1903.)

Verfasser weist darauf hin, dass bei elektrolytischen Versuchen zwei anscheinend identische Platinelektroden sich niemals gleichmässig verhalten; ähnlich ist es mit anderen Metallen. Der störende Faktor scheint die Luft zu sein, die in der Lösung aufgelöst ist, die Anwesenheit derselben scheint von grösserer Bedeutung zu sein, als selbst etwaige in den Elektroden aufgelöste Luft. Diese Annahme wird durch zahlreiche Versuchsthatsachen bekräftigt. A. G.

Elektrolytisches Niederschlagen von Metallen auf rotierende Kathoden. H. G. Zimmermann. (American Elektrician, XV, No. 5, pp. 229 bis 230, 1903.)

Das Ergebnis dieser vor der Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft vorgetragenen

Arbeit geht dahin, dass bei Verwendung schnell rotierender Kathoden sich hohe Stromdichten zum Niederschlagen von Metallen benutzen lassen. Die kritische Stromdichte, bei der der Niederschlag Staubform annimmt, ist der Rotationsgeschwindigkeit annähernd proportional. Bei Nickelplattierung hat diese Methode ganz besonders grosse Vorteile, da es möglich ist, einen viel dickeren Ueberzug von Nickel zu erhalten, wenn die Kathode rotiert, als wenn sie stillsteht. Zink verhält sich ganz anders als Nickel. Auch bei Eisen, Blei, Antimon und Silber ist es möglich, durch Anwendung rotierender Kathoden die Stromdichte weiter zu treiben.

Bei der Diskussion äusserte C. Hering, dass lebhaftes Zirkulieren des Elektrolyten seines Erachtens denselben Effekt haben dürfte, wie Rotieren der Kathode. A. G.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung. — Hippolyte Georges Cassin in Paris. — D. R. P. No. 133351.

Nachdem die Stücke mittelst Benzin oder Terpentin entfettet sind, werden sie mit fein zermahlenem und mit Wasser angerührtem Bimsstein bearbeitet, in reinem, kaltem und laufendem Wasser gewaschen und hierauf in ein Bad von der Zusammensetzung 1 kg Kaliumcyanid auf 30 l Wasser getaucht. Nach einer nochmaligen Spülung in reinem, kaltem und laufendem Wasser erfolgt die weitere Behandlung auf die gewöhnliche Weise in einem entsprechenden Nickel-, Kupfer- etc. Bade.

Nach Verlassen des elektrolytischen Bades werden die Arbeitsstücke nochmals in kaltem Wasser gespült. Diese letzte Spülung ist von grosser Bedeutung, da sich sonst das Nickel, Kupfer etc. an manchen Stellen loslösen könnte, was bei der nötigen Vorsicht in Bezug auf die letzte Wasserspülung nicht der Fall ist.

Bürstenhalter für elektrische Maschinen. — Siemens & Halske, Aktiengesellschaft in Berlin. — D. R. P. No. 133388.

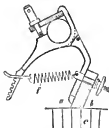


Fig. 88.

Um in beiden Umlaufsrichtungen des Stromwenders oder der Schleifringe geräuschlosen und feuerlosen Gang zu erzielen, ist die Kohle *b* oder der zur Stromabnahme dienende Schleifklotz nicht senkrecht, sondern unter einem spitzen Winkel gegen den Stromwender *c* gestellt. In dieser Lage wird der Schleifklotz *b* durch eine entsprechend angeordnete, feste, metallische Wand *a* und eine Zugfeder *f* gehalten. Die Kohle liegt in dem spitzen Winkelraum, gebildet durch Stromwender *c* und Metallwand *a*. Diese letztere soll gleichzeitig den Strom von dem Schleifklotz *b* ab- und den Sammelschienen zuführen. Die Feder *f* ist so angeordnet, dass sie die Kohle *b* gleichzeitig gegen die schiefe Wand *a* und gegen den Stromwender *c* presst.

Bei kleinen Unebenheiten des Stromwenders oder der Schleifringe wird die Kohle etwas an der Wand emporgeschoben. Die Reibung zwischen Schleifklotz *b* und Wand *a* wirkt hierbei als Dämpfung und verhindert, dass störende und zu Feuer und Geräusch Anlass gebende Schwingungen entstehen.

Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen. — A. Minet in Paris und Dr. A. Neuburger in Berlin. — D. R. P. No. 133495.

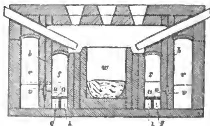


Fig. 89.

An den Längsseiten des eigentlichen elektrischen Ofens *w* sind je zwei Kammern *r* und *s* hinter einander angeordnet. Die Wandungen *b* der Kammern *s* sind mit Luftkanälen *v* versehen, deren Pfeifen *u* in die Kammern *s* abblasen, während heisse Gase (Gichtgase etc.) in diese Kammern *s* durch die Kanäle *g* oder *h* und die Düsen *o* eintreten. Die Vorwärmung der Beschickung lässt sich hierbei je nach dem erforderlichen Grade regeln. 1. Zwecks starker Vorwärmung dienen die dem Schacht zunächst gelegenen Kammern *s* zur Verbrennung der Gase, die beiden äusseren dagegen zur Einführung heisser Gase oder zur Abführung der verbrannten Gase, um Wärmeverluste durch Strahlung zu verhüten. 2. Bei Verwendung heisser brennbarer Abgase, z. B. Hochofengase, werden diese Gase zur Ausnutzung ihrer hohen Eigenwärme zunächst durch die äusseren Kammern geleitet und alsdann in den inneren Kammern verbrannt. 3. Zwecks geringer Vorwärmung der Beschickung erfolgt eine Verbrennung der Gase in den inneren Kammern überhaupt nicht.

Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung. — Siemens & Halske, Aktiengesellschaft in Berlin. — D. R. P. No. 133759.

Die Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung besteht darin, dass in dem unteren Teile des Gasraumes dieser Apparate eine mit einem Signalstromkreis verbundene Stromschlussvorrichtung derart angeordnet ist, dass sie durch in diesem Raume sich ansammelnde Flüssigkeit unmittelbar oder mittelbar durch Aufweichen bezw. Leitendmachen eines den Stromschluss verhindernden Zwischengliedes geschlossen und dadurch die Signaleinrichtung in Thätigkeit versetzt wird.

ALLGEMEINES.

Anschluss des Deutschen Reichs an die Internationale Union zum Schutze des gewerblichen Eigentums. Aus den »Mitteilungen vom Verband deutscher Patentanwälte«, Berlin W, Carl Heymanns Verlag.

Am 20. März 1883 ist in Paris zwischen einer Anzahl Staaten eine Uebereinkunft zum Schutze des gewerblichen Eigentums getroffen worden (Union pour la protection de la propriété industrielle), die den Zweck verfolgt, den Angehörigen und Eingesessenen der betreffenden Staaten mit Bezug auf Erfindungspatente, gewerbliche Muster oder Modelle, Fabrik- oder Handelsmarken und Handelsnamen gewisse Vorrechte zu gewähren.

Die Bestimmungen jener Uebereinkunft sind durch eine Zusatzakte d. d. Brüssel, den 14. Dezember 1900 abgeändert worden, und der Reichstag hat in den Sitzungen vom 13. und 15. Mai 1901 den Beitritt des Deutschen Reiches beschlossen.

Ferner hat der Reichstag den durch die Union erforderlichen Abänderungen an dem Uebereinkommen zwischen dem Deutschen Reich einerseits und der Schweiz und Italien anderseits zugestimmt, und am 21. März 1903 ist dem Schweizer Bundesrat die Anzeige zugestellt worden, dass das Deutsche Reich der Internationalen Union mit Rechtswirkung vom 1. Mai d. Js. ab beitritt.

I. Unionstaaten.

Mitglieder der Union sind folgende Staaten: Belgien, Brasilien, Curaçao, Dänemark, Deutschland, San Domingo, Frankreich, Grossbritannien, Italien, Japan, Neuseeland, Niederlande, Niederländisch-Indien, Norwegen, Portugal, Queensland, Schweden, Schweiz, Serbien, Spanien, Surinam, Tunis und Vereinigte Staaten von Nordamerika. Von diesen Staaten haben San Domingo, Brasilien und Serbien die Brüsseler Beschlüsse noch nicht ratifiziert, sodass die nachstehenden Ausführungen zunächst nur für die übrigen genannten Staaten gelten. Die Niederlande und Serbien besitzen kein Patentgesetz.

II. Priorität.

Patente. Die Angehörigen oder Eingesessenen, die in irgend einem der vertragschliessenden Staaten vorschriftsmässig eine Patentanmeldung eingereicht haben, geniessen in den anderen Staaten ein Prioritätrecht von zwölf Monaten. Es ist jedoch zweifelhaft, ob ein solches Patent gegenüber denjenigen Personen wirksam ist, welche die Erfindung in dem Lande der Nachanmeldung während dieses Jahres gutgläubig in Benutzung genommen haben (Vorbenutzungsrecht).

Es ist zweifelhaft, ob die Priorität auch im Falle der Abweisung einer deutschen Anmeldung dennoch geltend gemacht werden kann. Will man sich also den Vorteil der Priorität in Zweifelsfällen unter allen Umständen sichern, dann ist eine rechtzeitige weitere Anmeldung in einem Unionstaat ohne Patentprüfung zu erwägen. Die Priorität gilt für die Erfindung, wie sie in der Erstanmeldung, nicht etwa wie sie verändert in dem auf die Anmeldung erteilten Patent dargestellt ist.

Muster. Bei Geschmacksmustern gilt eine viermonatliche Prioritätfrist von dem Tage der Anmeldung ab.

Bei Gebrauchsmustern gilt in jedem Falle mindestens eine viermonatliche Prioritätfrist von dem Tage der Anmeldung ab. Ueber die Möglichkeit einer Inanspruchnahme einer zwölfmonatlichen Frist sind die Ansichten geteilt — sie ist ausgeschlossen für die Nachanmeldung in Italien —, sodass auch hier die gleichzeitige Anmeldung eines Patents in einem anderen Staat der Union in Frage kommen kann, wenn die zwölfmonatliche Frist unter allen Umständen in Anspruch genommen werden soll.

Warenzeichen. Die Prioritätfrist für die Anmeldung von Warenzeichen beträgt vier Monate von dem Tage der Anmeldung ab.

III. Ausübung und Einführung der Erfindung.

Zur Ausübung der Erfindung ist eine Minimalfrist von drei Jahren festgesetzt, welche in den meisten Staaten von dem Tage der dortigen Anmeldung läuft; die Nichtausübung der Erfindung kann unter Umständen entschuldigt werden. Es wird angenommen, dass solche Ausübungsfristen, welche am 1. Mai 1903 noch nicht abgelaufen sind, eine Verlängerung auf diese drei Jahre erfahren.

Die Einführung des patentierten Gegenstandes nach Frankreich aus einem Unionstaat zieht nicht mehr den Verfall des französischen Patents nach sich.

Die Einführung patentierter Gegenstände ist aber nicht als eine Ausübung der Erfindung in Frankreich anzusehen.

IV. Rechtskraft des Anschlusses.

Die Rechtswirkungen der Union treten für das Deutsche Reich am 1. Mai 1903 in Kraft.

Für jede Anmeldung, die am 1. Mai 1903 oder später in einem Unionstaat eingereicht wird, kann das Prioritätrecht in jedem anderen Staat für die entsprechende während der Prioritätfrist erfolgte Anmeldung geltend gemacht werden.

Für den Zeitpunkt und die Art der Geltendmachung der Priorität sind die Vorschriften in den einzelnen Staaten verschieden.

Anmeldungen, die vor dem 1. Mai 1903 bewirkt sind, begründen und geniessen in Deutschland kein Prioritätrecht.

V. Gebrauchsmuster und unlauterer Wettbewerb.

Mit dem Beitritt des Deutschen Reiches zur Union geniessen Angehörige oder Eingesessene der Unionstaaten in Deutschland Gebrauchsmusterschutz, mag ein Prioritätrecht in Anspruch genommen werden oder nicht.

Dasselbe gilt bezüglich des Gesetzes zur Bekämpfung des unlauteren Wettbewerbs vom 27. Mai 1896.

VI. Sonderverträge und Uebergangsbestimmung.

Das Deutsche Reich ist den weiteren im Innern der Union abgeschlossenen Sonderverträgen noch nicht beigetreten, nämlich:

1. dem Abkommen von Madrid vom 14. April 1891, betreffend die Internationale Eintragung von Fabrik- und Handelsmarken,
2. dem Abkommen von Madrid vom 14. April 1891, betreffend die Unterdrückung falscher Herkunftsbezeichnungen auf Waren.

Gleichzeitig mit dem Anschluss des Deutschen Reiches an die Internationale Union treten veränderte Abkommen zwischen dem Deutschen Reich einerseits und der Schweiz und Italien anderseits in Kraft.

Die Aenderungen betreffen insbesondere die Prioritätfristen, die sich vom 1. Mai 1903 an nach den Bestimmungen der Internationalen Union richten. Für diejenigen Erfindungen, Muster und Modelle, Fabrik- und Handelsmarken, die vor dem 1. Mai angemeldet worden sind, kann die Frist entweder nach den Unionbestimmungen oder nach den älteren, jetzt ausser Kraft tretenden Uebereinkommen berechnet werden, wie dies dem Anmelder günstiger ist.

Für die in Deutschland als Gebrauchsmuster, in Italien als Erfindung angemeldeten Gegenstände wird die Prioritätfrist, wenn die Anmeldung zuerst in Deutschland bewirkt ist, auf vier Monate, wenn dieselbe zuerst in Italien bewirkt ist, auf zwölf Monate bemessen.

Bezüglich der Ausübung bleiben die Bestimmungen der früheren Uebereinkommen in Kraft. Es gilt also in Italien bezw. in der Schweiz eine patentierte Erfindung für ausgeübt, wenn die Ausübung in Deutschland erfolgt ist und umgekehrt.

An den Elektrizitätspalast auf der Weltausstellung in St. Louis 1904 wird soeben die letzte Hand gelegt. Das Gebäude ist in seinem Aeusseren vollendet, von den Gerüsten befreit und präsentiert sich als eine der originellsten Bauten, die jemals auf einer Ausstellung aufgeführt wurden. Die Architekten Walker und Kimball wollten etwas ganz Besonderes auch in dem Aeusseren des Elektrizitätspalastes schaffen und haben sich von den landläufigen Kuppeln und Türmen, die man sonst zur Ausschmückung der Ausstellungsgebäude verwendet, losgesagt. An die Stelle dieser Kuppeln und Türme treten an die Ecken der Gebäude und rechts und links von den vier kolossalen Portalen Aufbauten auf dem Dach, welche sich in Form von gewaltigen Sockeln erheben und in der That die Träger von grossen Gruppen werden, welche allegorisch die Elektrizität und ihre Leistung, den Aufschwung der wissenschaftlichen und praktischen Elektrizität und die Verwendung derselben darstellen werden. Kraft, Schnelligkeit, Licht, Wärme sollen durch allegorische Gruppen personifiziert werden. An anderer Stelle werden die Statuen berühmter Elektriker, wie Volta, Ampère, Ohm, Faraday, Benjamin Franklin und Joseph Henry das Aeussere des Gebäudes schmücken. Im Innern des Elektrizitätspalastes befindet sich ein Hof, umgeben von einem Säulengang und architektonisch in dem Stil gehalten, den die Klöster in Südeuropa aufweisen. Der Hof wird nicht nur durch seine architektonische Schönheit die Besucher, wie man glaubt, in grossen Mengen anziehen, sondern auch, weil er einen kühlen, wohlthuenden und angenehmen Aufenthalt, einen Ort der Ruhe und Beschaulichkeit inmitten der riesigen Ausstellung bieten wird.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21 f. L. 17 362. Verfahren zur Herstellung von Bogenlichtkohlen mit Leuchtzusätzen. Dr. M. Lilienfeld, Berlin.

Kl. 21 g. R. 17 275. Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Selenzellen mit bifilar um den Träger gewickelten Metalldrähten. G. Wilh. Ruhmer, Berlin.

Kl. 12 h. S. 15 290. Verfahren zur Herstellung von Elektroden zu Akkumulatoren u. s. w. Société Anonyme des Anciens Etablissements Parvillée Frères & Co., Paris.

Kl. 40 a. L. 15 470. Verfahren der ununterbrochenen Destillation von Zink in elektrischen Strahlungsöfen. Dr. Gustav de Laval, Stockholm.

Kl. 21 c. H. 29 509. Elektrischer Widerstand mit pulverformiger Widerstandsmasse. Robert Hopfelt, Berlin.

Kl. 2 h. C. 11 544. Vorrichtung zur Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle. Hermann Cuénod und Charles Fournier gen. Mogin, Genf.

Erteilungen.

Kl. 12 i. 142 855. Kontaktapparat für die Schwefelsäureanhydriddarstellung. Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim.

Kl. 21 b. 142 829. Flüssigkeitsdichter Abschluss zwischen Erhitzungs- und Kühlflüssigkeit bei Thermosäulen. Anton Kreidler, Stuttgart.

Kl. 21 e. 142 870. Polprüfer. Heinrich Röder, Dresden.

Kl. 12 g. 143 197. Verfahren zur Darstellung von Aminbasen der fetten und aromatischen Reihe durch elektrolytische Reduktion. Dr. P. Knudsen, Bremen, Rheinstrasse.

Kl. 21 f. 143 200. Verfahren zur Herstellung regenerierbarer, bezw. sich während ihrer Brennzeit selbst regenerierender elektrischer Glühlampen. Dr. Fritz Blau und Elektrische Glühlampenfabrik »Watt« Scharf & Co., Wien.

Kl. 21 f. 143 302. Verfahren zur Herstellung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch leitend sind. Zus. z. Pat. 137 576. Elektrodon-Bogenlicht G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21 f. 143 303. Verfahren zur Herstellung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch leitend sind. Zus. z. Pat. 137 576. Elektrodon-Bogenlicht G. m. b. H., Berlin.

Kl. 12 i. 143 347. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Alkalichloraten und perchloraten. Richard Threlfall, Birmingham, und George Edward Wilson, Park-Hall bei Kidderminster, Engl.

Gebrauchsmusteranmeldungen.

Kl. 21 b. 198 463. Thermoelement, dessen Stromerzeugende Teile zum Zweck der Selbstkühlung aus Drahtgewebe gebildet sind. Franz Dahlmayer, Stuttgart.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 5. August 1903.

CHEMISCHE REAKTIONEN BEI EXTREM HOHEN TEMPERATUREN.

Von *Prof. C. Zenghelis.*

Es wurde versucht, sehr hohe Temperaturen zu erreichen, und zwar durch Verbrennung von Aluminium in Sauerstoff. Es ist bekanntlich durch den Goldschmidtsschen Prozess gelungen, durch mittelbare Verbrennung von Aluminium durch gebundenen Sauerstoff eine Temperatur von etwa 3000° zu erhalten. Durch die Verbrennung desselben in freien Sauerstoff müsste man eine viel höhere Temperatur erwarten. Die Theorie ergiebt für den ersteren Fall etwa 5117°, bei letzterem Falle 19062°. Zur Erreichung dieses Zweckes wurde Aluminiumpulver nach und nach in einen hocherhitzten hessischen Tiegel geschüttet, wobei es bei Durchleiten eines lebhaften Stromes von Sauerstoff zischend verbrannte. Die erreichte Temperatur lag wenigstens so hoch als beim elektrischen Bogenlicht, wie aus den erreichten Resultaten zu schliessen ist, welche kurz die folgenden waren:

Platin, Kalk, Magnesia schmolzen und verdampften sofort, wobei ein grosser Teil von Kalk und Magnesia sich zu Aluminat verband. Der Tiegel wurde nach der Verbrennung von einigen Gramm Aluminium an einer Stelle geschmolzen und schmolz zuletzt durch. Das unverbrannt gebliebene überschüssige Aluminium schmolz zu einer Kugel, welche überall eine Härte von $7^1/_8$—8 zeigte. Sauerstoff war dabei zum grossen Teil in Ozon verwandelt worden. Durch Verbrennung einer Mischung von Aluminium mit 15 % Graphitpulver oder Russ in Sauerstoff entstand Aluminiumcarbid. Ebenso wurde durch Ersetzen des Sauerstoffstromes, nach Erreichen einer extrem hohen Temperatur, durch einen Stickstoffstrom der Stickstoff mit Aluminium zu Nitrid verbunden. Es ist in solcher Weise gelungen 38,57 % des angewandten Aluminiums in Nitrid zu verwandeln.

Aluminium verbrennt bei Temperaturen von über 1000° sowohl in Kohlendioxyd wie in Kohlenoxyd heftig, wobei keine Spur von Kohle zurückbleibt, sondern die Verbrennung verläuft glatt unter Bildung von Aluminiumoxyd und -carbid. Aehnlich ist das Verhalten gegenüber N_2O und NO, welche bei dieser Temperatur mit Aluminium heftig reagieren, wobei Aluminiumnitrid und -oxyd entstehen.

ÜBER ZWEI ELEKTROCHEMISCHE WERKE AM NIAGARA.

Elektrische Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus der atmosphärischen Luft.

Seit langem ist bekannt, dass der Stickstoff der Luft unter der Einwirkung elektrischer Entladungen in geringen Mengen oxydiert werden kann. Die Bedeutung des Problemes, den Stickstoff aus der Luft in fester Form zu binden, ist denn auch keineswegs unterschätzt worden, obwohl bis jetzt die dahin zielenden Versuche als misslungen zu bezeichnen sind.

In einer Ansprache vor der British Association in Bristol im Jahre 1898 lenkte Sir William Crookes die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt von neuem auf dieses Problem, wobei er durchblicken liess, dass die Lösung möglicherweise in nicht allzuweiter Zukunft liege. Dass diese Ansicht nicht unzutreffend war, beweist die Anfang 1902 gegründete Gesellschaft: »The Atmospheric Products Co.« in Niagara-Falls, welche nichts Geringeres beabsichtigt, als Stickstoffverbindungen in grossem Massstabe aus der Luft herzustellen. Inwieweit die Lösung bis jetzt als gelungen zu betrachten ist, ist folgenden Ausführungen zu entnehmen, die nach der »Zeitschrift für Elektrotechnik«, Wien, zum Teil der im September 1902 gegründeten, trefflich redigierten Zeitschrift: »Electrochemical Industry« entlehnt sind. Von der Redaktion dieser Zeitschrift wurden uns auch die Originalphotographien der beistehenden Abbildungen in Fig. 90—93 freundlichst zur Verfügung gestellt.



Fig. 90. Laboratorien mit den Apparaten für die Vorversuche.

Die Vorversuche wurden in einem Laboratorium vorgenommen, das in Fig. 90 photographisch wiedergegeben ist. Seit rund 1 Jahr sind jedoch grössere, von der »Ampere Electrochemical Co.« gebaute Maschinen und Apparate im Betriebe. Als Generator dient eine 45 KW.-Maschine, die Gleichstrom von 8000 V. bei durchschnittlich 0,75 A. liefert, jedoch nötigenfalls mehrere Ampères bei rund 15000 V. zu geben imstande ist. Von diesem exotischen Exemplar einer Hochspannungsmaschine giebt Fig. 91 eine getreue Abbildung. Der negative Pol führt zu einer um eine senkrechte Achse drehbaren Walze, von welcher 6 in einer Ebene liegende Kontaktarme ausgehen. Diesen sechs mit Platin armierten Kontaktstücken (s. Fig. 92) entsprechen sechs andere im Kreise angeordnete Kontaktstücke, wobei die Entfernung so gewählt ist, dass die rotierenden Kontaktstücke den feststehenden zwar sehr nahe kommen, sie jedoch nicht berühren. An einem grossen Zylinder sind nun 23 derartige Kontaktsätze angebracht und das Ganze ist in einem geräumigen, gut verschlossenen trommelförmigen Kasten angebracht. Die an der Innenwand des Kastens befindlichen, feststehenden Kontaktstücke sind, jeder einzelne unter Zwischenschaltung einer Drosselspule, mit dem positiven Pol

in Verbindung. Die (23×6) Drosselspulen bezwecken, zu verhindern, dass die Ströme zu hohe Beträge erreichen. Bei einer ganzen Walzenumdrehung entstehen pro Kontaktsatz 36 Lichtbogen, und somit für die 23 Kontaktsätze und bei 500 Umdrehungen p. M. 414000 Lichtbogen, deren jeder einzelne etwa 0,005 A. zugeführt erhält. Bei der gebräuchlichen Spannung von 8000 V. werden die einzelnen Lichtbögen mehrere Zoll lang,

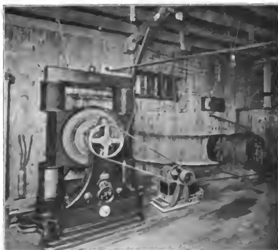


Fig. 91. Motor und 10000 Volt-Maschine mit Erregermaschine.

bevor sie zerreissen. Die Drehung der Walze mit den Kontakten wird durch einen direkt gekuppelten kleinen Elektromotor bewerkstelligt, der bei 500 Umdrehungen etwas über 1 PS., bei 1000 Umdrehungen rund 5 PS. beansprucht.

Durch den eben beschriebenen Apparat, den Fig. 93 mehr oder weniger deutlich erkennen lässt, wird nun atmosphärische Luft hindurchgetrieben, und zwar 19,5 m^3 per Stunde. Nach dem Passieren des Apparates enthält die Luft $2^1/_2$ bis 3 % Stickstoffoxyde, sodass sich die Menge der in einer Stunde erzeugten Stickstoffoxyde zu etwa 640 g berechnet. Die Erfinder, die Herren Charles S. Bradley und B. R. Lovejoy geben an, dass auf ein amerik. Pfund (= 454 g) theoretischer HNO_3 7 elektrische Pferdestärkestunden kommen.

Die in den Apparat gelangende Luft wird vorerst sorgfältig getrocknet, um die Bildung von Säure, die die Metallteile natürlich in Kürze zerstören würde, zu verhüten. Das Innere des Apparates ist ausserdem durch eine Asphaltfirnisschicht geschützt und durch eingesetzte Glasfenster der Beobachtung von aussen zugänglich gemacht. Eine Mischung, die gleiche Volumteile von Sauerstoff und Stickstoff enthält, giebt eine erheblich bessere Ausbeute als gewöhnliche Luft, was einleuchtend ist, da die Luft be-

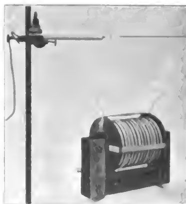


Fig. 92. Drosselspule mit Elektrodenpaar.

kanntlich auf 4 Volumteile Stickstoff nur 1 Volumteil Sauerstoff enthält.

Mit abnehmender Stromstärke bei gleichbleibender Spannung steigt der Nutzeffekt,

bis der Lichtbogen endlich zu einem Funken zusammenschrumpft. Die Temperatur der Luft wird während des Prozesses auf etwa 80° C. gehalten. Die aus dem Apparat entweichenden Gase treten in ein eisernes Reservoir, wo sie noch weiter Gelegenheit haben, sich zu verbinden, und gelangen hernach in einen Scrubberturm, in welchem die Kondensation der Gase vor sich geht. Der Scrubber ist mit Koks gefüllt, über welchen langsam Wasser hinunterläuft, falls es sich um die Gewinnung von Säure oder Aetzlauge, falls es sich um die Gewinnung von Kali- oder Natronsalpeter handelt. Für Versuchszwecke ist besonders der letztere Modus sehr bequem, da die Neutralisation einer bestimmten Menge von Alkali sehr genaue Schlüsse hinsichtlich der erzielten Ausbeute an Stickstoffoxyd zu ziehen gestattet.

Ob die Gesellschaft bis jetzt pekuniäre Erfolge aufzuweisen hat, bezw. Salpetersäure und deren Salze bereits so billig herzustellen imstande ist, um mit chemischen Fabriken konkurrieren zu können, ist fraglich. Trotzdem scheinen die diesbezüglichen Aussichten gute zu sein, da die Gesellschaft zur Verwertung ihrer Patente eine 2000pferdige Wasserkraft erworben hat; nebenbei bemerkt, beträgt der Verbrauch an Salpetersäure allein in den Vereinigten Staaten Nord-Amerikas jährlich rund 100000 t, und desgleichen ist der Verbrauch künstlicher Düngemittel ein ganz enormer.

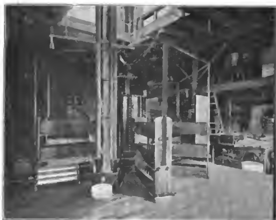


Fig. 93. Gefässtrommel, in welcher die Oxydation des Stickstoffs stattfindet; daneben ist der Scrubberturm sichtbar.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, dass Lord Kelvin anlässlich seiner Amerika-Reise im Sommer 1902 dem Werke der Atmospheric Products Co. einen Besuch abgestattet hat und sich über das Verfahren sehr anerkennend ausgesprochen haben soll.

Elektrolytische Bleigewinnung.

Unter dem Namen »The Electrical Lead Reduction Co.« hat sich im verflossenen Jahre eine Gesellschaft gebildet, deren Fabrik ebenfalls an den Niagara-Fällen liegt und welche im grossen aus Bleisulfid und Bleiglanz elektrolytischen Bleischwamm herstellt. Der Reduktionsprozess besteht in Kürze darin, dass zerkleinertes, reines Bleierz in einem Säurebad auf den Gefässboden geschichtet und zur Kathode gemacht wird, wobei der Schwefel bei Stromdurchgang als Wasserstoffsulfid entweicht. Als Zersetzungsgefässe dienen tellerförmige, bipolare Hartbleielektroden, von denen je 11 Stück aufeinandergeschichtet und gegenseitig isoliert werden. Die Erzbeschickung pro Gefäss beträgt 33 amerik. Pfund, die normale Betriebsstromstärke 33 A. und die Zellenspannung 2,9 V. Zur vollständigen Reduktion sind 5 Tage erforderlich, nach welcher Frist sich auf den Böden der Elektrodenteller 3—4 zöllige Schichten von Bleischwamm gebildet haben. Als Generator dient eine Nebenschluss-Dynamo von 125 V.

Die entweichenden Gase werden vermittels Bleiröhren in Verbrennungskammern geleitet, wo, je nach der mehr oder weniger vollkommenen Verbrennung, ent-

weder Schwefelsäure oder Schwefel gewonnen wird. In einem Gefäss mit Rührvorrichtung wird sodann der Bleischwamm gewaschen und während des Waschprozesses werden Fremdstoffe von geringem spezifischen Gewicht, wie Quarz, Zinksulfid etc. weggeschwemmt. Nach einer weiteren Behandlung im Trockenofen ist das Produkt für die Verwendung von negativen Akkumulatorplatten fertig. Ein grosser Teil des derart hergestellten Bleies wird jedoch in Glätte verwandelt, welches einen leichten Absatz für Glas- und Gummifabriken findet.

Der Wirkungsgrad dieses elektrochemischen Prozesses ist ein guter zu nennen, da das elektrochemische Aequivalent des Bleies so hoch ist, dass zur Reduktion desselben ein vergleichsweise geringer Aufwand an elektrischer Arbeit nötig ist und das Endprodukt mechanisch fein verteiltes Blei darstellt, das mit Leichtigkeit in andere Verbindungen übergeführt werden kann.

DIE DARSTELLUNG DES OZONS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. O. Kausch.* (Schluss.)

Es muss also darnach gestrebt werden, die elektrische Energie möglichst wenig äussere, als Wärmeentwickelung kundgebende Arbeit, dagegen möglichst viel in Ozonerzeugung resultierende innere Arbeit leisten zu lassen.

Dieses Ziel wird nach Angabe Verley's nun in einer aus der untenstehenden Fig. 94 ersichtlichen Anordnung erreicht.

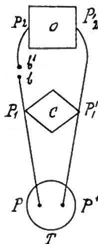


Fig. 94.

Ein Kondensator C ist parallel zu dem Ozonisator und zwar in der Weise geschaltet, dass der Draht, welcher die Polklemme P_1 mit der Polklemme P_2 des Ozonisators verbindet, durch eine Luftstrecke b b_1 unterbrochen ist. Hierdurch ergeben sich äusserst rapide Schwingungen, die, wie gezeigt, ausserordentlich vorteilhaft für die Bildung des Ozons sind. Ausserdem bietet die Anordnung den Vorteil, dass durch geeignete Wahl der Verhältnisse, d. i. Kapazität und Selbstinduktion erreicht wird, dass die Spannung am Ozonisator beträchtlich höher, ja sogar eine vielfache derjenigen am Transformator ist. Von dem in der englischen Patentschrift No. 5195 v. J. 1896 gemachten Vorschlage, Schwingungen höherer Frequenz zur Gewinnung von Ozon in einem Ozonisator zu benutzen, dessen Dimensionen in bestimmter Grösse gewählt werden, unterscheidet sich das Verfahren Verley's durch die Anwendung eines besonderen Kondensators, welche nach Angabe des Erfinders erst gestattet, dass wirklich Ozon gewonnen wird.

Ein Ozonisator, in dem je nach der Stromstärke dunkle oder leuchtende Entladungen gebildet werden aber niemals ein Volta'scher Bogen entstehen kann, bildet sodann den Gegenstand des D. R. Pat. No. 93592. Dieser besteht aus einem Behälter, an dessen inneren Wandungen die eine Elektrode in Form einer Spirale anliegt, innerhalb welcher die andere Elektrode, die den Kern eines Elektromagneten bildet, zur Erzeugung von drehenden elektrischen Entladungen in axialer Richtung im Innern des Behälters, in den die zu behandelnden Gase eingeleitet werden, angeordnet ist. Die erzielte konstante Drehung der elektrischen Entladung bedingt, dass alle Moleküle der betreffenden Gase mit jenen elektrischen Entladungen in Berührung gebracht werden.

Gleichfalls die Bildung von Flammenbögen bezw. Funken suchte sodann Ortt zu vermeiden, dessen durch D. R. Pat. No. 99684 geschützte Erfindung darin besteht, einen Ozonisator in der Weise einzurichten, dass die eine Elektrode von einer Anzahl Messer gebildet wird, die ohne Zwischenschaltung eines festen Dielektrikums, einer glatten oder ebenen Platte, dem anderen Pole, gegenüberliegen. Hierdurch wird die Verminderung des Widerstandes und des schädlichen Raumes erzielt und gleichzeitig die Verwendung sehr hochgespannter Ströme ermöglicht, ohne dass die Bildung von Funken oder Lichtbögen zu befürchten ist. Während bereits die genannten Messer, die aus Stahl, Kupfer, Messing, Nickel oder irgend einem anderen Metall (Legierung) hergestellt werden können, das Abströmen des elektrischen Stromes erleichtern, erzielte der Erfinder noch eine weitere Steigerung dieser Eigenschaft der genannten Vorrichtung dadurch, dass er die messerartigen Entlader mit einem gezahnten Rande versah (D. R. Pat. No. 104747). Diese Zahnung der Entlader kann in der Weise gebildet werden, dass an geeigneten Trägern dicht nebeneinander Nadeln oder Stifte angeordnet werden.

Die gleiche Aufgabe wie Ortt hatte sich Otto gestellt. Auch er wollte die (bisher gebräuchlichen) dielektrischen Körper, wie Glas, Glimmer usw., deren Verwendung sehr oft die Ursache von Unfällen geworden war, vermeiden und zwar, ohne dass bei Benutzung von mittels Wechselapparaten und Transformatoren erzeugten hochgespannten Strömen die Gefahr der Bildung von Kurzschlüssen zu befurchten ist. Diesen Zweck erreichte er dadurch, dass er die Elektroden zur Hälfte oder mehr beweglich anordnete und ferner zu ihrer Herstellung Materialien verwendete, die volle Garantie für den Widerstand, die Solidität bieten, die man bei Apparaten für einen langen industriellen Gebrauch fordern muss. Die elektrische Entladung erfolgt bei den in dieser Weise konstruierten Apparaten direkt in die Luft oder in den Sauerstoff zwischen den die verschiedenen Spannungen übertragenden metallischen Teilen, ohne dass ein Dielektrikum dazwischen eingeschaltet ist. Durch die Beweglichkeit der Elektroden wirkt die jedesmalige Entladung nur sehr kurze Zeit auf die betreffende Gasmenge ein und wird so jede Erwärmung der letzteren bezw. die daraus resultierende Kurzschlussbildung vermieden (D. R. Pat. No. 96400, englisches Patent No. 11010 v. J. 1897, amerikanisches Patent No. 599455, schweizerisches Patent No. 15584). Eine auf den im Vorhergehenden erläuterten Prinzipien beruhende Konstruktion eines Ozonerzeugers stellt die untenstehende Figur 95 dar. Eine

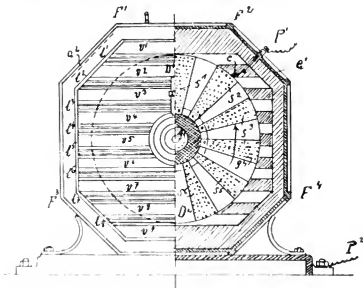


Fig. 95.

Metallscheibe D_1 D_2 kann innerhalb des Rahmens F_1 F_2 F_3 F_4 um eine Achse A_1 durch Vermittelung des Isolationsringes I rotieren. Diese Metallscheibe trägt eine Anzahl ebener und wellenförmiger oder mit Spitzen bezw. Metallbürsten S_1 S_2 S_3 u. s. w. besetzter Sektoren. Die Achse wird mit Hilfe einer Riemenscheibe in Drehung versetzt. Das Hineinsehen in den Apparat gestatten die beiden Glasplatten G_1 G_2, deren erstere in der Mitte durchbohrt ist und eine Metallstange trägt, die an dem einen Ende mit einer Metallbürste e, die den Strom zur Scheibe D_1 D_2 leitet, und an dem anderen Ende mit einer Drahtklammer P_1 versehen ist. In dieser ist ein Leiter (Draht) befestigt, der mit dem einen Pol eines Hochspannungstransformators verbunden ist, dessen anderer Pol dagegen mit dem Metallrahmen durch einen Leiter P_2 in Verbindung steht, der an einem der Fundamentbolzen des Apparates befestigt ist. Durch ein im unteren Teile des Gehäuses befindliches (aus der Zeichnung nicht ersichtliches) Rohr wird dem Apparat nun Luft oder Sauerstoff zugeführt, durch ein Sieb gleichmässig verteilt und durch das Rohr t_2 nach der Ozonisation abgeleitet. Ist der Apparat nun in Tätigkeit, d. h. rotiert die Scheibe D_1 D_2, so finden infolge der Ungleichheit der Entfernungen, welche die Sektoren S_1 S_2 S_3 u. s. w. von den Teilen $l_1 l_2 l_3$ und $v_1 v_2 v_3$ des Rahmens trennen, die Entladungen in kurzen Zeitzwischenraumen statt und zwar dauernd von einer Spitze der Sektoren zur anderen. In derartigen Apparaten sind diese Entfernungen die angenähertsten, d. h. die Entfernungen, welche die elektrische Entladung durchlaufen muss, wechseln mit der Spannung. Bei 18000 Volt soll z. B. die Entfernung 3 cm betragen. Die Apparate können aus Gusseisen, Holz, Blech, Porzellan u. dergl. hergestellt werden. Bei Verwendung eines an sich nicht leitenden Materiales ist jedoch die Entladungsstelle mit Metall zu bedecken. Ferner sind die zur Herstellung der Apparate benutzten Materialien gegen die Einwirkung des Ozons dadurch zu schützen, dass man sie mit einer Schicht eines nicht oxydierbaren Metalles (Platin, Gold) überzieht.

Etwa ein Jahr später änderte Otto die im vorhergehenden erläuterte Erfindung dahin ab, dass er nicht mehr die Elektroden, wohl aber zwischen ihnen Scheiben rotieren liess, die derart in Sektoren eingeteilt sind, dass bei ihrer Drehbewegung und jeweiligen Stellung abwechselnd Entladung stattfindet und unmöglich gemacht wird. (D. R. Pat. No. 106514, englisches Patent No. 6883 v. J. 1899, österreichisches Patent No. 915, schweizerisches Patent No. 19002.)

Es ist begreiflich, dass, wenn die ungleichnamigen Elektroden genügend von einander entfernt sind, unter normalen Verhältnissen eine Entladung ohne Erhitzung des die Elektrode umgebenden Fluidums nicht stattfinden kann. Dies soll jedoch durch Vermittelung einer die Elektrizität leitenden Scheibe ermöglicht werden. Es soll genügen, zwischen den also von einander entfernten Elektroden eine leitende Scheibe mit ausgesparten Sektoren anzubringen, um die Einleitungen und stufenweise aufeinander folgenden Unterbrechungen zu erzeugen. Andererseits sollen, wenn umgekehrt die ungleichnamigen Elektroden unter normalen Verhältnissen wenig von einander entfernt sind, so dass eine Entladung zwischen ihnen stattfinden kann, die Einleitungen und stufenweise auf einander folgenden Unterbrechungen durch die Drehbewegung einer zwischen diesen Elektroden angeordneten Isolierscheibe von angemessener Stärke mit ausgesparten Sektoren erzeugt werden können.

Des weiteren gab Otto eine Ausführungsform dieser seiner Erfindung dahin an, dass die an einer horizontalen oder vertikalen Welle rotierende bewegliche Elektrode aus Scheiben mit je einem Ausschnitt gebildet ist, deren einzelne, mit scharfem Rand versehene Scheiben derart zu einander auf der Welle versetzt sind, dass durch die jedesmaligen Ausschnitte auf der ganzen Länge der Elektrode eine schraubenartige Rinne gebildet wird (D. R. Pat. No. 120688).

Des weiteren haben Abraham und Marmier einen Ozonerzeuger konstruiert, dessen Einrichtung es ermöglicht, das Gas in dem Ozonisator ganz gleichmässig dem Einfluss der Entladung zu unterwerfen und dabei die Erwärmung der Elektroden durch Kühlung desselben mittels eines ununterbrochenen Wasserstromes zu beseitigen, ohne die gegenseitige Isolation der Elektroden zu beeinträchtigen (D. R. Patent No. 102629). Dieser Apparat besteht aus in parallelen Ebenen zu einander angeordneten Elementen, die in folgender Ordnung auf einander folgen:

Elektrode — Zwischenraum — dielektrische Platte — Zwischenraum — Elektrode — Zwischenraum — dielektrische Platte u. s. w.

Die Kühlung der Elektroden wird durch einen Wasserstrom bewirkt, welcher die hohlen Elektroden durchfliesst.

Ferner haben sie die Anordnung getroffen, dass die Elektroden des Ozonisators mit den Polen eines Deflagrators in Verbindung stehen, zwischen welchen Entladungsfunken überspringen. Die an dem letzteren durch bekannte Mittel, z. B. einen zwischen die Elektroden des Deflagrators geblasenen Luftstrom, in die Form eines weissen leuchtenden Funkenstrahles gebrachte Entladung tritt bei einer genau bestimmten Potentialdifferenz ein und verursacht einen äusserst schnellen Spannungsabfall. Diese beiden Ursachen gestatten nach Angabe der Erfinder die Thatigkeit der Einrichtung genau zu regeln und so eine hohe Ausbeute zu erzielen. Auch kann parallel zum Entladungsstromkreis des Hauptozonerzeugers ein sekundärer Ozonisator eingeschaltet werden, um die Energie der Entladungsfunken teilweise zur Erzeugung von Ozon auszunutzen.

Das Problem einer zweckmässigen Kühlung der Elektroden in den Ozonisatoren während des Betriebes behaupteten Abraham und Marmier in der Weise gelöst zu haben, dass der Wasserzufluss zu den Elektroden periodisch unterbrochen wird, worauf das Wasser die beiden Elektrodenreihen ununterbrochen durchfliesst. Ferner wird der Wasserabfluss periodisch und abwechselnd mit dem Zufluss unterbrochen, um so eine starke und regelmässige Kühlung der Elektroden herbeizuführen und gleichzeitig ihre Isolation aufrecht zu erhalten (D. R. Pat. No. 106711, englisches Patent No. 20572 v. J. 1897).

Dass ferner Tindal an der Vervollkommnung der Ozondarstellung unaufhörlich weiter gearbeitet hatte, ergiebt sich daraus, dass ihm im Jahre 1899 ein neuer Ozonisator geschützt wurde (D. R. Pat. No. 103659, englisches Patent No. 24543 v. J. 1898, amerikanisches Patent No. 636868, österreichisches Patent No. 901 und schweizerisches Patent No. 19324), welcher die Herstellung von Ozon hoher Konzentration ohne Kühlung gestattet. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass das von Tindal im Jahre 1894/95 vorgeschlagene Verfahren, Ozon hoher Konzentration in der Weise darzustellen, dass man das zu ozonisierende Gas einer mehrmaligen Behandlung mit dunklen elektrischen Entladungen mit nach jedesmaligem Hindurchpassieren zwischen den Entladern erfolgender Abkühlung unterwirft, infolge dieser periodisch vorzunehmenden Rückkühlung der Gase unverhältnismässig teuer wurde. Da stellte Tindal durch weitere Versuche fest, dass ein wesentlich höherer Nutzeffekt erzielt werden kann, wenn man anstatt zu kühlen, darauf sieht, dass das zu ozonisierende Gas auf langem Wege ein möglichst gleichmässiges und dichtes Entladungsfeld durchströmt.

Auf dieser Erkenntnis beruht nun der im Folgenden beschriebene und durch Fig. 96 veranschaulichte Ozonisator. Der eine Entladungspol dieses Apparates wird aus einer halbzylinderförmigen Metallrinne, die an der Fläche, an der die Entladung stattfinden soll, schwach emailliert ist, gebildet. Dieser Halbzylinder wird durch eine Scheibe aus gut isolierendem Glas verschlossen, sodass ein Führungskanal für das zu ozonisierende Gas entsteht. Die Glasscheibe dient dabei gleichzeitig als Träger für den anderen aus einer verhaltnismässig grossen Anzahl halbkreisförmiger Metallscheiben bestehenden Entladungspol. Diese Metallscheiben sind in einer Linie so an der Glasscheibe befestigt, dass sie innerhalb des Gasführungskanales liegen und ihre Kanten konzentrisch zu der Fläche der Rinne verlaufen.

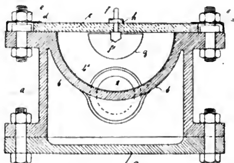


Fig. 96.

Dadurch, dass alle Punkte beider Entladungspole vollkommen gleichen Abstand von einander haben, wird ein vollkommen gleichmässiges Uebertreten des hochgespannten Stroms erzielt, ohne dass infolge des vollständigen Fehlens jeglicher vorspringenden Ecken und Kanten eine Flammenbogenbildung zu befürchten ist.

Infolgedessen können auch die nach Art des Patentes 80946 in die Hochspannungsleitung einzuschaltenden Widerstände sehr klein gewählt werden. Gewöhnlich genügt schon die auf die halbzylindrische Rinne aufgebrachte Emailleschicht. Letztere wird hauptsächlich deshalb auf der Rinne angebracht, um die kleinen Unebenheiten des Gusseisens, aus dem die Rinne besteht, auszugleichen und die kostspielige Bearbeitung

zur Glättung der inneren Rinnenflache zu erübrigen.

Einen zweikammerigen, ebenfalls sehr gut wirkenden Ozonisator hat sodann **Elworthy** konstruiert, welcher eine Anzahl von Röhren aus dielektrischem Material enthält, welch letztere Seite an Seite in geringer Entfernung von einander angeordnet sind, und zwar in einer gemeinsamen Umschlusskammer, sodass Luft oder Sauerstoff in die Kammer nur durch diese Röhre hindurch eintreten kann (D. R. P. No. 120173, englisches Patent No. 12612 v. J. 1899, amerikanisches Patent No. 653078).

Die oberen Enden der Röhren öffnen sich nach einer oberen Kammer hin, die von der unteren durch eine horizontale Scheidewand luftdicht getrennt ist. Die Röhren erstrecken sich durch diese Scheidewand hindurch und sind in bezw. an ihr aufgehängt.

Innerhalb einer jeden der genannten Rohren ist eine Metallstange oder ein Metallrohr von geringerem Durchmesser, als der innere Durchmesser der betreffenden Rohre derart angeordnet, dass eine Beruhrung zwischen den beiden Teilen nicht stattfindet. Jedes Rohr ist in geringer Entfernung von einer Spirale aus Draht oder einem Metallgewebe (Kette) umgeben, die aber ebenfalls so angeordnet ist, dass zwischen ihr und dem Rohre eine Beruhrung nicht stattfindet. Die im

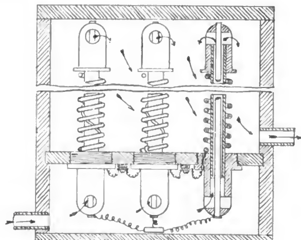


Fig. 97.

Innern der Röhren befindlichen Metallstangen sind mit der einen Klemme eines Stromkreises verbunden, der irgend einen geeigneten Elektrizitätserzeuger enthält, wahrend die um die Rohre herumgelegten und unter sich ebenfalls verbundenen Spiralen an die andere Klemme des betreffenden Stromkreises angeschlossen sind.

Wird nun Luft oder Sauerstoff in die obere Kammer eingelassen, so stromt diese Luft oder der Sauerstoff dann durch die ringförmigen Räume zwischen den Metallstangen und den inneren Flachen der dielektrischen Röhren nach unten, wobei sie teilweise infolge der elektrischen Entladungen zwischen den Metallstangen und den inneren Flächen der Röhren ozonisiert wird. Unten strömt sodann die teilweise ozonisierte Luft aus den Röhren aus nach oben, wobei sie in die kleinen Raume zwischen den ausseren Flachen der dielektrischen Rohren und den sie umgebenden Spiralen eintritt. Hier sowie uberall in den Räumen zwischen den Glasröhren und zwischen den Spiralen wird die Ozonisierung der Luft bis zu einem hohen Grade vervollkommnet. Fig. 97 zeigt den soeben beschriebenen Apparat.

Von den Vorschlägen, die weiterhin in den letzten zwei Jahren auf dem Gebiete der Ozonerzeugung gemacht wurden, seien zum Schluss noch die folgenden hervorgehoben:

So soll behufs möglichster Vermeidung von Warmeentwicklung und Bildung von Stickstoffverbindungen die Ozonisierung von Luft in der Weise vorgenommen werden, dass man Glimmentladungen auf die Luft zur Einwirkung bringt. Um nun derartige Entladungen herbeizuführen, wird die elek

trische Energie im Zustande schwacher Spannung über eine grosse Oberfläche verteilt. Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dass zu diesem Zwecke die günstigsten Arbeitsbedingungen dann vorhanden sind, wenn der Strom in der Primären des zur Ladung benutzten Transformators 0,7 bis 0,95 Watt pro 929 qcm Elektrode bezw. Dielektrikum hat, wobei ein Sekundärstrom von 3000 Volt pro $^1/_2$ Kilowatt wirksam wird.

Ausgeführt wurde dieses Verfahren z. B. mittels Ozonisatoren, welche eine Oberfläche von 59 bis 60 qm (dicht mit Spitzen besetzt) aufwiesen, in Verbindung mit Transformatoren, deren Primärstrom 100 Volt und 5 Ampère = 500 Watt hat und in der Sekundären einen Strom von 3500 Volt bei 0,13 Ampère induziert.

Auf diese Weise wird einer schädlichen Erwärmung und der Bildung von Stickstoffverbindungen vorgebeugt und ausserdem die Gefahr des Springens der dielektrischen Glasscheiben verhindert (D. R. P. No. 120111).

Ferner ist eines einfachen Apparates zur Erzeugung von Ozon zu gedenken, welcher besonders dadurch von den bisher bekannten abweicht, dass die Elektroden in dem Gehäuse, durch welches das zu ozonisierende Gas strömt, nicht befestigt sind, vielmehr jeder Zeit daraus entfernt werden können (englisches Patent No. 5826 v. J. 1901). Zu diesem Zwecke besteht die eine Elektrode aus einem geeigneten Stabe, welcher mit Spitzen versehen ist, während die andere Elektrode durch eine Stange gebildet wird, auf welcher mittels isolierter Träger die erste Elektrode ruht. Dieses Arrangement der beiden Elektroden wird nun locker in eine zweckmässig horizontal angeordnete Röhre von genügendem Durchmesser oder in ein anderes geeignetes Gefäss eingesetzt.

Ferner wurde der Firma Siemens & Halske ein Verfahren und ein Apparat in Deutschland und Oesterreich geschützt, welche dazu dienen sollen, unter Verwendung eines Luftüberschusses hochprozentige Ozonmischungen herzustellen (D. R. P. 134929 und österreichisches Patent No. 8100). Damit soll dem Uebelstande der bisherigen Ozonverfahren, die mit einem grossen Luftstrom arbeiten — nämlich der geringen Ausbeute an Ozon im Verhältnis zu der zur Verarbeitung gelangenden Luftmenge — abgeholfen werden. Das neue Verfahren besteht darin, dass die Luft in einem geschlossenen Kreislaufe, ohne erst die Verbrauchsstelle zu berühren, des öfteren durch den Entladungsraum eines Ozonapparates geführt wird.

Ausgeführt wird dieses Verfahren in der aus der untenstehenden Fig. 98 ersichtlichen Apparaten-Anordnung. In dieser wird die Luft in einem Kreislauf durch den Ozonisierungsapparat hindurchgeführt, sodass stets ein zirkulierender grosser Luftüberschuss durch den Apparat geleitet wird und eine Anreicherung des Ozons stattfinden kann. Durch die Rohrleitung d wird die Luft dem Ozonisator b_1 zugeführt und durch e ozonisiert abgeleitet. Die ozonisierte Luft gelangt hierauf in den Ventilator bezw. Kompressors f, wird von diesem in die Leitung g gebracht, von der sie wieder nach der Rohrleitung d abströmt. Hierdurch entsteht ein vollkommener

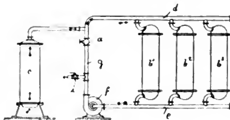


Fig. 98.

Kreislauf. Um letzteren nun unabhängig von dem Verbrauche des Ozons für die Benutzung desselben aufrecht zu erhalten, ist in die Leitung g ein Ventil a eingeschaltet. Durch die Stellung dieses Ventils und eines zwischen dem Ventil und dem Kompressor f eingeschalteten Hahnes i zur Entnahme von Ozon kann die Menge des letzteren geregelt werden. Bei der Leitung d ist ein Rohr h angebracht, welches in erstere mündet. Entsprechend der aus i erfolgten Entnahme des Ozons wird die fehlende Luft aus h selbstthätig angesaugt. Damit findet also ein ununterbrochener Ersatz der entnommenen Luft statt, sodass also der Kreislauf aufrecht erhalten wird. Die durch h angesaugte Luft wird vorher in dem Trockenapparat c getrocknet.

Es wird also bei dem soeben beschriebenen Verfahren das erste Mal der Kreislauf angewendet, wobei durch Anwendung eines einzigen Apparates im Gegensatz zu früher, da man zur Herstellung konzentrierter Ozonmischungen mehrere Apparate zur Anwendung brachte, an Anlagekosten gespart wird. Ausserdem wird zufolge der günstigeren Wirkungsweise des Apparates, die durch die hierbei zulässige grössere Luftgeschwindigkeit bedingt wird, an Betriebskosten gespart. Selbstverständlich kann man, wie aus der

Zeichnung ersichtlich, statt eines grossen auch mehrere kleinere, mit einander parallel geschaltete Ozonisatoren anordnen. Ein weiterer Vorteil des neuen Verfahrens beruht in dem selbstthätigen Ersatz des entnommenen Ozons.

Zum Schluss sei endlich eine weitere Erfindung der zuletzt genannten Firma erwähnt, die einen Apparat zur Verhütung eines Niederschlages von Feuchtigkeit in Ozonapparaten betrifft (D. R. P. 123514). Der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, die ozonisiert werden soll, spielt bei den Ozonisatoren insofern eine wichtige Rolle, als bei tieferer Temperatur des Ozonapparates, als diejenige ist, bei welcher die Trocknung der zugeführten Luft stattfand, ein Niederschlag der Feuchtigkeit eintreten und ev. Kurzschluss herbeiführen kann. Da nun die Bildung des Niederschlages erst in den Apparaten selbst durch Eintreten des Kurzschlusses bemerkt werden kann, so sah man sich bisher genötigt, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft ständig durch Hygrometerablesungen zu kontrollieren. Der neue Apparat nun soll die Kontrolle des Annäherns des Taupunktes der den Ozonapparaten zugeführten Luft selbstthätig durchführen. Zu diesem Zwecke wird in dem Kontrollapparat eine Platte bezw. ein Körper aus nichtleitendem Material durch eine Wasserkühlung unter die Temperatur der den Ozonisatoren zugeführten Luft abgekühlt, sodass bei zu hohem Feuchtigkeitsgehalt der Luft diese Platte zuerst feucht wird, wodurch zwei mit der Platte verbundene Pole einer Stromquelle in Verbindung treten und dadurch ein Stromkreis mit eingeschalteter Alarmvorrichtung geschlossen und so ein hörbares Signal gegeben wird.

Die im Vorgehenden erläuterte stattliche Anzahl der Erfindungen, welche die Produkte der jahrelangen Forschungen und der dabei gemachten Erfahrungen auf dem Gebiete der Ozonerzeugung darstellen, lässt erkennen, wie eifrig an der Vervollkommnung dieses Zweiges der Technik gearbeitet worden ist. Die kommenden Jahre werden zeigen, ob die bei der ev. Neuerschliessung anderer als der bisher bekannten Verwendungsgebiete für das Ozon auftretenden Bestrebungen noch wesentliche Fortschritte in der Ozondarstellung zu bringen vermögen.

DER ELEKTRISCHE OFEN.
SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*, (Fortsetzung.)
Herausgeber der Zeitschrift „L'Electrochimie“.

Memmo'scher Ofen.

Fast alle Oefen für Karbid funktionieren mit Wechselstrom. Der Memmo'sche Ofen benutzt Dreiphasenstrom; er verfügt an Stelle eines einzelnen über drei elektrische Bögen (Fig. 99), die so verteilt sind, dass die Strahlungssphäre grösser und gleichmässiger wird. Die Bögen können entweder in Dreieckform zwischen den drei Kohlen entstehen oder in Sternform zwischen den Kohlen und einer leitenden Platte, die als neutraler Punkt funktioniert und die man eventuell mit dem Neutralpunkt der Alternatoren verbinden kann.

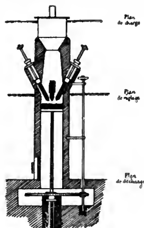


Fig. 99. Ofen Memmo.

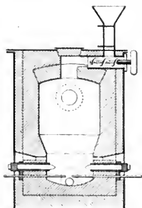
Bertolus'scher Ofen.

Dieser Apparat arbeitet gleichfalls mit Wechselstrom.

Thomas Parker'scher Ofen (1889).

Dieser Ofen war für elektrothermische Methoden ganz im allgemeinen bestimmt. Der Heizeffekt wird (Fig. 100) durch eine Elektrodenreihe erzielt, die nach unten zu gegenüber von einander angebracht sind.

Bei Beginn der Operation werden die Elektroden in Kontakt gebracht und die zu

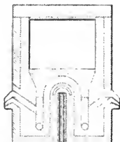

Fig. 100. Ofen Tomas Parker (1889).

behandelnden Substanzen in die Reaktionskammer eingebracht. Die Elektroden werden hierauf auseinander geschoben und in dem Masse, wie sie aufgebraucht werden, wieder einander genähert.

Laval'scher Ofen.

Dieser Apparat wird besonders für das Schmelzen von Metallen und die Elektrometallurgie des Eisens verwandt. Die Methode besteht darin, dass man die zum Schmelzen nötige Wärme erzeugt, indem man den Strom durch eine schwach leitende Schicht geschmolzenen Rohstoffes gehen lässt.

Es kommt Wechselstrom zur Verwendung, damit elektrolytische Erscheinungen vermieden werden. Je nachdem das darzustellende


Fig. 101. Ofen de Laval (1892).

Metall spezifisch schwerer oder leichter ist als das Bad, kommen zwei Anordnungen zur Verwendung.

Fig. 101 stellt den im ersten Falle angewandten Apparat dar. Der Unterraum des Ofens ist nach dem Boden zu durch eine Brücke aus feuerfestem Material eingeteilt. Die Elektroden nehmen den unteren Teil des Ofens ein, und der Stromkreis wird durch das Bad über den Feuerbock hin geschlossen. Das zu schmelzende Metall wird durch eine Oeffnung eingeführt, die im oberen Teil des Ofens angebracht ist, und fliesst durch die Abflusslöcher hinaus. Das überschussige Bad fliesst durch einen Ueberlauf ab.

Dritte Gruppe. Der Sitz des Stromes ist ein Gas; Lichtbogen.

Diese Gruppe umfasst zwei Abteilungen, je nachdem der Lichtbogen mit der zu behandelnden Substanz in Beruhrung oder nicht in Beruhrung steht.

1. Abteilung. Der Lichtbogen steht mit dem behandelten Rohstoff nicht in Berührung.

In dem betreffenden Paragraphen haben wir mehrere Beispiele von Oefen gegeben, die zur ersten Abteilung der dritten Gruppe der elektrothermischen Methoden gehören, z. B. die Oefen: Siemens 2. Form (1880); Minet 6. Form (1891); Moissan (1892).

Wir wollen hier eine neue Form beschreiben, die zu dieser Klasse gehört und die von Neuburger und Minet erfunden ist; der Ofen ist kürzlich in Deutschland patentiert worden. Man kann ihn nennen: Ofen mit dreifacher Wärmeausnützung; er lasst sich auf die Metallurgie ebenso wie auf die Elektrometallurgie anwenden.

Neuburger-Minet'scher Ofen.

Dieser Ofen beruht auf der gleichzeitigen Ausnutzung dreier Wärmequellen: die brennenden oder nicht brennenden Hochofengase; die armen oder reichen brennenden Gase, die von Gaserzeugern oder Gasanstalten geliefert werden; die Elektrizität in der Form von die behandelten Stoffe durchfliessendem Strom oder in Form eines Lichtbogens.

Er ist konstruiert worden zu dem Zwecke, die infolge der für gewisse Operationen, und zwar besonders für metallurgische Operationen nötige Heizung entstehenden Kosten auf ein Minimum zu reduzieren; in Verbindung mit den Gasmotoren der Hochöfen ermöglicht er die Anwendung der meisten elektrometallurgischen Verfahren auf trockenem Wege unter ökonomischen Verhältnissen, die den bei Verwendung von Naturkräften erzielten ähnlich sind.

Aus diesem Grunde bietet seine Anwendung besonders in Deutschland, einem Lande, das an Naturkräften nicht sonderlich reich ist, Interesse.

Der Ofen besteht (Fig. 102, Vertikallängsschnitt, und Fig. 103, Horizontallängsschnitt) aus einer zentralen Reaktionskammer *VV*, die mit einem Abflussloch *T* versehen und von

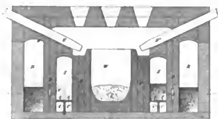


Fig. 102. Ofen Neuburger-Minet, senkrechter Längsschnitt.

den Heizkammern *SSSS* durch Wände *DDD* getrennt ist, deren Natur je nach den Reaktionen und dem Reaktionsprodukt verschieden ist; die Heizkammern *SSSS* nehmen durch die Oeffnungen *oooo* hindurch entweder die Hochofengase durch die Kanäle *CC* auf oder die reichen oder armen Gase der Kanäle *CC*, die von einem Gaserzeuger oder einer Gasanstalt geliefert werden und deren Verbrennung dort erfolgt; sie sind von den zu erhitzenden Kammern *RRRR* durch Wände *BBBB* aus feuerfestem Thon getrennt, in denen Feuerkanäle *U* angebracht sind, die durch Luftlöcher *V* in die Verbrennungskammern *SSSS* einmünden; die zu erhitzenden Kammern *RRRR* werden von den Hochofengasen passiert, von denen ein Teil in den Feuerkanal *CC* eintritt, der mit einer den Gaszutritt regulierenden Klappe *X* (Fig. 57) versehen ist. Dieser Teil muss in *SSSS* verbrennen; die Hochofengase treten zum grössten Teil intakt aus *RR* aus und können für gewöhnliche

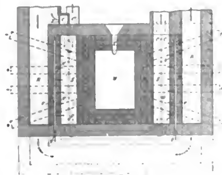


Fig. 103. Ofen Neuburger-Minet, senkrechter Querschnitt.

Zwecke oder auch zur Speisung von Gasmotoren verwendet werden.

Man kann mit diesem Ofen alle Temperaturen erzielen, die bei metallurgischen und elektro-metallurgischen Verfahren in Betracht kommen, von den beim Ausglühen gewisser Metalle verwandten Temperaturen von 200° (in diesem Falle benutzt man zum Heizen des Ofens nur die Hochofengase ohne Verbrennung) bis zu den höchsten Temperaturen, wie die zur Darstellung von Karbiden erforderlichen; im letzteren Falle werden die Rohsubstanzen vorher auf 1500° erwärmt und werden die dann noch erforderlichen

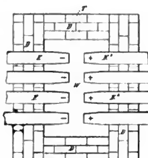


Fig. 104. Ofen Neuburger-Minet, Elektroden.

Wärmebeträge durch die Elektrizität geliefert, deren Verbrauch auch auf ein Minimum reduziert ist.

Anordnung der Elektroden. — Die Anordnung der Elektroden variiert je nach

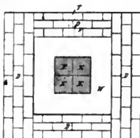


Fig. 105. Ofen Neuburger-Minet, Tiegel als Kathode, Horizontalschnitt.

der Natur der Reaktionen und dem für die Produkte erforderlichen Reinheitsgrad. Wenn diese frei von Kohlenstoff sein sollen, so werden die Elektroden in der in Fig. 102 und 103 angegebenen Weise angeordnet, d. h. die Lichtbogen gehen oberhalb und im Mittelpunkt der Wände *DDDD* der mittleren Wanne über.

Wenn die Produkte einige Beimengungen von Kohlenstoff ertragen können, wie diese

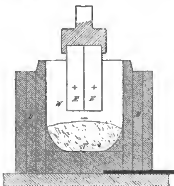


Fig. 106. Ofen Neuburger-Minet, Tiegel als Kathode, Vertikalschnitt.

von der Abnutzung der Elektroden in der Nähe des Bogens herrühren können, so kann man die Anordnung der Figur 104 wählen.

Wenn schliesslich die Produkte mit einer beliebigen Menge Kohlenstoff in Kontakt kommen können, so wählt man die Anordnung der Fig. 105 und 106; die Kohlenelektroden bilden den einen Pol und werden senkrecht im Mittelpunkt der Wanne *W* angebracht, etwas oberhalb von den zu behandelnden Substanzen; das erhaltene Produkt stellt den anderen Pol (am besten den negativen) dar; auf diese Weise wird der Ofen ein Kathodenofen.

Zusammensetzung der Wände von Wanne *W.* — Die Natur der Wände variiert je nach der zu behandelnden Substanz und den zu erzielenden Produkten; bei den auf Elektrolyse durch Schmelzen basierten Methoden (Elektrometallurgie des Aluminiums, Magnesiums, Natriums), sowie auch bei gewissen elektrochemischen Verfahren bestehen sie aus Briketts von komprimierter Kohle; bei den Methoden, bei denen die Produkte keinen Kohlenstoff enthalten dürfen, wählt man als Grundstoff Kalk, Thonerde oder Magnesia.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Die Elektrometallurgie des Eisens. — G. Garnier. (»Le Mois Scientifique et Industriel«, Monographie 1903. 43. 1.)

Während die von Alters her in der Metallurgie des Eisens üblichen Verfahren die zur Einleitung der gewünschten Reaktionen nötige Wärme der Kohle entlehnen, benutzen die in neuerer Zeit in immer grösserem Umfange verwandten elektrischen Verfahren als Wärmequelle die Elektrizität. Die Reduktion der Eisenerze, die entweder Oxyde oder Karbonate sind, wird durch Behandlung mit Kohle oder Kohlenoxyd erzielt. Der bei den gewöhnlichen Verfahren angewandte Koks spielt daher eine doppelte Rolle, einmal als reduzierendes Material und dann als Wärmequelle. Da die Elektrizität nur als Wärmequelle fungiert, so muss sie den zur Erzielung der nötigen hohen Temperaturen erforderlichen Koks von vornherein ersparen. Da ausserdem die Anlage von Hochöfen ausserordentlich kostspielig und ihre Unterhaltung sehr schwierig ist, so wäre es wünschenswert, wenn die Elektrometallurgie so vervollkommnet würde, dass sie, wenigstens überall dort, wo Wasserkraft in Menge vorhanden ist, die gewöhnlich üblichen Verfahren erfolgreich ersetzen könnte. Im Folgenden skizzieren wir kurz einige der wichtigsten elektrometallurgischen Methoden.

Gin-Leleux'sches Verfahren.

Die Erze werden nach gewöhnlichem Verfahren und die Rohschmelze hierauf im elektrischen Kupolofen eingeschmolzen; darauf bringt man das Oxyd eines Erdalkalimetalles hinzu, das unter der Einwirkung der Wärme durch den Kohlenstoff des Schmelzeisens reduziert wird. Der elektrische Ofen ist nach der »Widerstands«-Form gebaut und besitzt einen als Kathode dienenden, auf Rädern beweglichen Boden.

Gysinge-Verfahren.

Ausgehend von Roheisen stellt man je nach Wunsch entweder weiches Eisen oder Stahl dar; hierbei werden elektrische Oefen ohne Elektroden verwandt.

Eine in einem Block aus feuerfestem Material angebrachte Rinne a dient als Schmelztiegel. In der Mitte des Blockes ist eine kreisförmige Oeffnung b angebracht, in die ein Zapfen eines mit einer gewöhnlichen Transformator-Primärspule d umwundenen weichen Eisenkernes e hineingesteckt wird; das geschmolzene Metall in der eben erwähnten Rinne bildet den Sekundärkreis.

Der Ofen wird niemals vollständig entleert; man entfernt nur etwa die Hälfte der Beschickung und fügt dann Guss- und raffiniertes Eisen zur

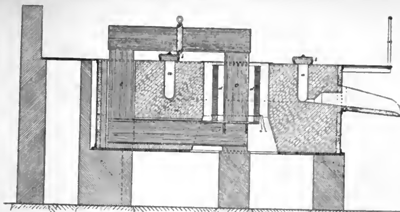


Fig. 107. Ofen des Gysinge-Verfahrens.

Darstellung von Stahl in geeigneten Verhältnissen hinzu; wenn alles vollständig geschmolzen ist, fügt man etwas Ferromangan hinzu und über-

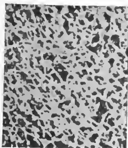


Fig. 108. Gewöhnlicher Stahl.

hitzt eine halbe Stunde lang. Der nach diesem Verfahren hergestellte Stahl ist ausgezeichnet und ist besonders durch seinen geringen Gasgehalt

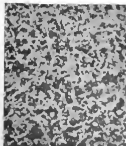


Fig. 109. Gysinge-Stahl.

bemerkenswert. Die Herstellungskosten sind ungefähr dieselben wie bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Das Stassano'sche Verfahren.

Mit dem Stassano'schen Verfahren kommen wir zu den die direkte Behandlung des Erzes zur Herstellung weichen Eisens oder von Stahl bezweckenden Systemen.

Man benutzt die Wärme des elektrischen Lichtbogens zur Reduktion der Oxyde und darauffolgendem Einschmelzen des erhaltenen Metalles. Das erste zu Rom versuchsweise benutzte Ofenmodell, dessen Erfolg die sofortige Gründung einer Untersuchungsgesellschaft zur Folge hatte, sieht in seiner allgemeinen Form einem gewöhnlichen Hochofen ähnlich. Das geschmolzene Metall sammelt sich in einem mit einer Ausflussöffnung versehenen Tiegel an. Die Wärme wird durch den zwischen zwei Kohlenelektroden übergehenden Bogen geliefert; der Abstand der Elektroden wird nach den Angaben des Volt- und Ampèremeters mit der Hand reguliert; dieselben sind gerade oberhalb des Tiegels angebracht. — Der mit einem dem eines Hochofens ähnlichen Verschlusssystem versehene Ofen lässt die Gase aus besonderen Leitungen entweichen. Damit die Mischung von Erz, Kohle und Schmelzmittel dem Aufsteigen dieser Gase keinen zu grossen Widerstand bietet, unterzieht man das Material einer geeigneten Vorbehandlung. Nachdem man die Zusammensetzung des aus Erz, Schmelzmittel und Kohle bestehenden Schmelzbettes geeignet reguliert hat, pulverisiert und mischt man das Ganze und fügt 5 bis 10% Pech hinzu. Durch Kompression werden hierauf Briketts hergestellt, die, zu Stücken von 4 bis 5 Zentimeter Grosse zerkleinert, zur Beschickung des Apparates dienen. Es ist leicht zu verstehen, dass durch diese Herrichtung des Materials der wirtschaftliche Wert des Verfahrens herabgesetzt wird.

Der Erfinder veranschlagt die zur Herstellung einer Tonne Metalls nötige Elektrizitätsmenge auf ungefähr 3000 Pferdekraftstunden

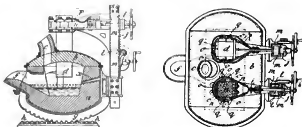


Fig. 110. Elektrischer Bessemer-Apparat Héroult.

Die zu Darfo von der oben erwähnten Untersuchungsgesellschaft unternommenen Versuche wurden nach Verlauf von zwei Jahren wegen Mangels an Geldmitteln abgebrochen. Strassano hatte sich veranlasst gesehen, die allgemeine Form der grösseren Oefen etwas zu modifizieren und seine Höhe zu verringern. Juni 1902 wurde das deutsche Patent erteilt und unternahm das Kgl. Schmelzwerk zu Turin die Anstellung von Versuchen mit Stassano'schen Oefen; dieselben sollen im Laufe des April in Gang gesetzt worden sein.

Das Ruthenburg'sche Verfahren.

Dasselbe ist besonders für die Behandlung von pulverförmigen magnetischen Erzen bestimmt, die in gewöhnlichen Hochöfen nur ausserordentlich schwierig zu behandeln sind. Der Ruthenburg-sche Ofen besteht aus zwei mit der Spitze nach unten stehenden und an ihren Grundflächen mit Scharnieren verbundenen Hohlkegeln. Beide sind von starken Elektromagnetspulen umgeben, welche die Erzteilchen festhalten. Der zwischen beiden Spitzen (aus der einen tritt das Erz, aus der anderen die reduzierende Kohle heraus) übergehende elektrische Bogen reduziert das Erz und bringt zu gleicher Zeit das Metall zum Schmelzen. Nach den Angaben des Erfinders übersteigt der Stromverbrauch nicht 500 Kilowattstunden pro Tonne erhaltenen Metalls.

Das Verfahren der Französischen Metallurgischen Gesellschaft zu Froges.

Der in Froges benutzte Ofen ist ein Widerstandofen. Eine bewegliche, senkrechte Elektrode

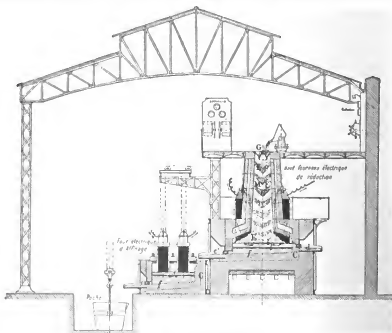


Fig. 111. Keller'scher Ofen.

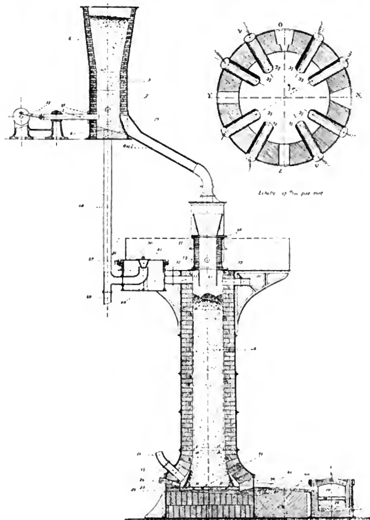


Fig. 112. Ofen Harmet.

ist in einer Kammer aus feuerfestem Material angebracht, unterhalb derselben ein als andere Elektrode dienender Tiegel auf Rädern beweglich ist; dieser Tiegel ist aus Kohle. Die Operationen der Reduktion, Läuterung und Reinigung erfolgten nach einander vermittelst Zufügung von geeigneten Reagenzien zu gleicher Zeit mit Regulierung der Temperatur. Man kann in einem und demselben Apparat gleichzeitig alle möglichen Arten Gusseisen, Eisen und Stahl herstellen.

Neuerdings ist ein von Héroult konstruierter elektrischer Bessemerapparat angebracht worden. Derselbe (Fig. 110) besteht aus einem mit Deckel b versehenem Tiegel a; der Deckel trägt einen Schornstein c, aus dem die Gase entweichen können. Die Elektroden d gehen durch den Deckel hindurch und sind beide an einem Balkensystem angebracht, mit dessen Hülfe man ihre Hohe beliebig regulieren kann. Der Boden des Tiegels ist mit einer Stahnstangenvorrichtung h, g versehen, die dazu dient, den Apparat in Schwingung zu versetzen.

Mit diesem Ofen kann man alle mit einem gewöhnlichen elektrischen Ofen möglichen Operationen vornehmen; ausserdem dient er

jedoch zur Herstellung von Stahl; zu diesem Zweck sind Blaserohren x angebracht. Das benutzte Gusseisen braucht nicht einmal phosphor- oder siliciumhaltig zu sein, da die Elektrizität die nötige Wärme vollständig liefert.

Das Keller'sche Verfahren.[1])

Dieses Verfahren bezweckt nur die Herstellung von Rohgusseisen. Der elektrische Reduktionsofen E (Fig. 111) wird von der Mitte G aus beschickt; oberhalb des Schmelzraumes sind 4 senkrechte Elektroden H[1] angebracht, die jede mit der Sohle f einen besonderen Heizraum darstellen. Die Elektroden jeder Gruppe sind parallel und die beiden Gruppen hinter einander geschaltet. Zu Anfang legt man auf die Sohle eine Schicht leitender Substanzen, wie z. B. Schlacke oder Rohmetall, bringt die 4 Elektroden in Kontakt mit der Sohle und setzt den Ofen in Thätigkeit. Hierauf schiebt man die Kohlenstifte allmählich in die Höhe und reguliert die 4 Heizstellen besonders; ähnlich verfährt man beim Läuterungsofen.

Das Harmet'sche Verfahren.

Es ist unbekannt, ob der Harmet'sche Ofen ein Widerstands- oder Bogenofen ist. Der neueste Apparat besteht aus drei Teilen, dem Kalzinator, dem Reduktor und dem Regulator.

Im Kalzinator werden die Oxyde geschmolzen; die hierzu erforderliche Wärme wird von den aus dem Reduktor austretenden Gasen und von ein bis zwei Elektrodenpaaren geliefert. (Siehe Figur 112, aus der die Anordnung hervorgeht.)

Im Reduktor kommen die Oxyde mit reduzierender Kohle zusammen; der Regulator ist ein elektrischer Läuterungsofen ohne irgendwelche neue Einrichtung.

Das Conley'sche Verfahren.[2])

Bei diesem neuen von der »Electric Furnace Co.« in den Vereinigten Staaten in grossem Massstabe benutzten Verfahren kommt ein senkrechter Widerstandsofen zur Verwendung, der die Form eines umgekehrten Kegelstumpfes hat. Hier wird Roh- und Gusseisen und auch Stahl direkt hergestellt. Die aus Graphit und Thon

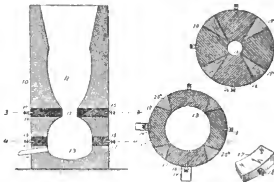


Fig. 113. Ofen Conley.

bestehenden elektrischen Widerstände sind in zwei Etagen angebracht und umfassen den ganzen Umfang des Querschnittes.

Im Folgenden geben wir die Meinungsäusserung Gin's über die Herstellung von Stahl und Eisen in elektrischen Öfen wieder:

Die Anwendung der elektrischen Energie auf die direkte Behandlung von Erzen zwecks Gewinnung von Eisen und damit verbundenen Metallen kann nur unter ganz speziellen Umständen von Interesse sein, die selten verwirklicht sind. Nur die elektrolytische Methode und die elektrothermische Abscheidung sind als in Betracht kommende Verfahren anzusehen.

Nun bedarf es wohl keines Hinweises, dass Elektrolyse auf nassem Wege, d. h. unter notwendiger Mitwirkung eines chemischen Lösungsmittels, eine ökonomische Lösung der Frage nicht zu liefern im Stande ist.

Was die Elektrolyse geschmolzener Erze anbelangt, so lässt diese sich sicherlich mit ähnlichen Mitteln bewerkstelligen, wie diese bei der industriellen Darstellung von Aluminium zur Anwendung kommen; d. h. ein geschmolzener, aus in einer gut leitenden Verbindung gelöstem Eisensuperoxyd bestehender Elektrolyt wird elektrolytisch zersetzt; derselbe ist leicht schmelzbar und bei der für die Operation erforderlichen Temperatur von 1500—1600° nicht sehr flüchtig. Auf den ersten Blick dürfte nur ein Erdalkalifluorid diese Bedingungen erfüllen. Wenn man die Frage jedoch eingehender untersucht und sich dabei auf die bekannten experimentellen Daten stützt, so erkennt man sofort, dass ein Schmelzen des Elektrolyten, dessen Erhalten auf sehr hoher Temperatur und schliesslich die zu bewerkstelligende elektrolytische Zersetzung einem Wärmeverbrauch entsprechen, dem der Strom nur dann genügen kann, wenn die Spannung des Bades mindestens 10 Volt beträgt. Da anderer-

[1]) s. a. diese Zeitschrift 1901. VIII. 156.

[2]) s. a. diese Zeitschrift, Jahrg. X. Heft 3. S. 81.

seits 736 Ampèrestunden theoretisch nur 512 g Eisen abscheiden können und da man in der Praxis diese Zahl nicht einmal erreichen kann, so kann man es unmöglich ansehen, auf diesem Wege mehr als 50 g Eisen pro Pferdekraftstunde zu erzielen, was einem Verbrauch von zwanzigtausend Pferdekraftstunden pro Tonne Metall entspricht.

Nach dieser ziemlich sicheren Abschätzung erübrigt es sich, auf die anderen Elemente des Kostenpreises einzugehen.

Es käme nun noch die Zersetzung von Erz bei Anwesenheit von Kohle u. s. w. auf elektrothermischem Wege in Betracht. Nun kann man schätzungsweise berechnen, dass die Gewinnung einer Tonne Eisen theoretisch 2300000 Kalorien verbraucht, was für Apparate mit einem 75% ausmachenden Nutzeffekt einem Effektivverbrauch von 3800 Kilowattstunden entspricht. Wenn man sich an diese erste Feststellung hält, so kann ein Wettbewerb mit den gewöhnlichen Verfahren möglich erscheinen, vorausgesetzt, dass die elektrische Energie, über die man verfügt, nicht zu teuer zu stehen kommt. Es ist jedoch noch ein anderer Faktor zu erwähnen, den man unmöglich bei der Feststellung der Kosten ausser Acht lassen kann, nämlich der Elektrodenverbrauch, der pro Tonne produzierten Metalles mindestens 14–16 Mark beträgt.

Schliesslich muss man bedenken, dass die Anwendung elektrischen Stromes den zur Reduktion nötigen Koks durchaus nicht entbehrlich macht, und dieser ist in Gebirgsgegenden, wo man die zur Schaffung von industriellen Wasserkraftanlagen geeigneten Bergströme vorfindet, nicht gerade billig zu beschaffen.

Man kann annehmen, dass pro Tonne Metall die drei Hauptfaktoren des Kostenpreises, nämlich elektrische Energie, Koks und Elektroden, folgende Beträge ausmachen:

Elektrische Energie:	
3800 Kilowattst. à 0 Fr. 008	30 Frs.
Reduktionskoks:	
400 kg zu 40 Fr. die Tonne	16 »
Elektroden:	19 »
Zusammen	65 Frs.

Wenn man sich hierauf beschränken will, so entnehme ich aus diesen Daten, dass direkte Herstellung von Eisen und Stahl aus Erz nur in gewissen Ländern eine Zukunft haben konnte, nämlich überall dort, wo es an mineralischen Brennstoffen fehlt und wo es auch mit den Verkehrsmitteln schlecht bestellt ist, während andererseits die Verhältnisse, was Wasserkraft und Gruben anbelangt, gut liegen.

Hingegen erscheint mir die elektrometallurgische Behandlung von Eisenerzen ökonomisch unmöglich in denjenigen zivilisierten Gegenden, in denen Steinkohle produziert und wo für genügende Transportmittel zu Wasser und zu Lande gesorgt ist.

Ich bin jedoch der Meinung, dass zwar die direkte Behandlung von Erzen eine Utopie ist, die Produktion von Stahl vermittelst des im Hochofen dargestellten Gusseisens jedoch weit bessere Aussichten hat. Es scheint mir, dass unter gewissen, leicht zu bestimmenden Bedingungen die Martinöfen durch elektrische Energie verwendende Apparate mit Vorteil werden ersetzt werden können.

Bei derartigen Apparaten beschränkt sich nämlich die Rolle des Stromes auf das Schmelzen des Roheisens und auf Erhaltung der hohen Temperatur des Bades während der Reaktionen, durch die die Läuterung erfolgt. Nun kann man den Verbrauch an Wärmeenergie für ein Grammmolekül Fe (= 56 g) folgendermassen berechnen:

Erhitzen bis auf 1200° (circa)	11 600 Grammkalorien
Schmelzwärme (circa)	5 200 »
Erhitzen von 1 200 auf 1 800°	13 200 »
Zusammen	30 000 Grammkalorien

Hieraus kann man entnehmen, dass die zur Gewinnung einer Tonne Stahl erforderliche Wärmemenge durch einen Ausdruck von der Form

$$Q = 535\,000 + \varphi(T \cdot \theta) + K$$

dargestellt sein wird, wo K die durch die Läuterungsreaktionen benötigte unbedeutende Wärmemenge und $\varphi(T \cdot \theta)$ eine Funktion ist, die den zur Erhaltung der Temperatur T während der Dauer θ der Operation erforderlichen Verbrauch an Wärme darstellt. Man kann annehmen, dass Q praktisch einem Verbrauch von 1300 bis 1400 Kilowattstunden entspricht.

Wenn der elektrische Umwandlungsapparat von einem benachbarten Hochofen das Gusseisen in geschmolzenem Zustande bezieht, so kann der Energieverbrauch bis auf 600 Kilowattstunden fallen.

Unter solchen Umständen ist die Darstellung von Stahl auf elektrischem Wege etwas durchaus Mögliches und Durchführbares, nicht nur bei Benutzung von Wasserkraft, sondern auch bei Verwendung der in den Hochofengasen zu Gebote stehenden Energie.

Wenn diese Lösung, wie ich annehme, sich bald verwirklicht, so wird die Metallurgie einen vollständigen Mechanismus erhalten, der aus dem Hochofen zum Schmelzen, dem Bessemerapparat zur Herstellung gewöhnlichen Stahls und dem elektrischen Läuterungsapparat für feine Stahlsorten besteht. Eine derartige Zusammenstellung dürfte die vollkommenste Ausnutzung darstellen, die man von der Wärmeenergie der Steinkohle jemals erzielt hat.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Gewinnung von Metallen, deren Verwandtschaft zu Chlor geringer als die des Natriums, aus oxydischen Erzen. — Società Italiana di Applicazioni Elettriche in Turin. — D. R. P. No. 133508.

Nachdem der Rohstoff entsprechend vorbereitet, also z. B. Aluminiumoxyd durch ein leichtes Rösten entwässert und mit einer gleichwertigen Menge von Theer, so dass 6 Teile Kohlenstoff je 9,1 Teilen Aluminium entsprechen, gemischt worden ist, wird das Verfahren in folgender Weise ausgeführt.

1. In einem Behälter wird bei einer Temperatur von 1000° geschmolzenes Chlornatrium mittelst eines ununterbrochenen Stromes von ungefähr 4½ Volt Spannung zersetzt.

2. Das frei gewordene Chlor strömt in einen zweiten Behälter, welcher auf einer Temperatur von 1300 bis 1500° gehalten wird, und in welchen man allmählich die oben genannte Mischung von Aluminiumoxyd und Theer einführt. Diese verwandelt sich in Aluminiumchlorid und Kohlenoxyd.

3. Das dampfförmige Aluminiumchlorid gelangt mit dem Kohlenoxyd durch ein Verbindungsrohr in einen dritten, nicht geheizten Behälter, in welchen durch ein besonderes Rohr das bei der Elektrolyse gebildete dampfförmige Natrium eingeleitet wird. Das Natrium entzieht bei Berührung mit dem Aluminiumchlorid diesem alles Chlor, das es zuvor bei der Elektrolyse abgegeben hat, und lässt das metallische Aluminium frei zurück. Das so wieder gebildete Chlornatrium kehrt von dem Aluminium getrennt in den ersten Behälter zurück, um in gleicher Weise von neuem zersetzt zu werden.

Verfahren zum Graphitisieren von Kohlenelektroden. — International Acheson Graphite Co. in Niagara Falls. — D. R. P. No. 133592.

Die zu graphitierenden Kohlenelektroden werden in einem geschlossenen Raum über und neben einander liegend aufgeschichtet, sodann von gering leitendem Stoff umgeben und dem Durchgang des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Richtung des letzteren ist senkrecht zur Längsachse der zu graphitierenden Elektroden, damit infolge der durch den häufigen Uebergang des elektrischen Stromes von einer Elektrode zur benachbarten Elektrode eintretenden Erhöhung des Widerstandes die Graphitierung möglichst auf die äusseren Schichten beschränkt und an elektrischer Energie gespart wird.

Verfahren zur Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole. — Dr. Ferdinand Escherich und Dr. Martin Moest in München. — D. R. P. No. 133896.

Tetraalkylierte Diamidobenzhydrole werden aus den entsprechenden Diamidodiphenylmethanen dadurch gewonnen, dass man die letzteren bei Gegenwart von Säuren oder unter Anwendung eines besonderen indifferenten Lösungsmittels bei Gegenwart von Alkalien oder deren Salzen der Einwirkung des elektrischen Stromes mit oder ohne Anwendung eines Diaphragmas unterwirft, wobei als Elektroden beliebige, in dem betreffenden Elektrolyten unlösliche Leiter erster Klasse Verwendung finden können.

Vorrichtung zum Pressen von gerippten Stromsammlerplatten. — Dr. Arsène d'Arsonval in Paris und Georges Vangeois in Billancourt, Seine. — D. R. P. No. 133884.

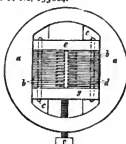


Fig. 114.

Die Vorrichtung besteht aus einer beiderseits offenen Matritze mit aus einzelnen Teilen zusammengesetzten Kämmen *b*, *d*. Die einzelnen Teile sind dünne Scheiben von gleicher Form, aber verschiedener Grösse, wobei die grösseren Scheiben *b* bis an die Mittelwand der Stromsammlerplatte und die kleineren *d* bis an die Spitzen der Rippen reichen, zu dem Zweck, Stromsammler-Rippenplatten mit äusserst geringer Rippenstärke pressen zu können, ohne für die Herstellung der Kämme Präzisionsarbeit verwenden zu müssen.

Die Scheiben *b*, *d* sind auf Stäbe *c* aufgereiht und zwischen zwei Backen *e*, *g* eingepresst. Sie können die Form eines Kreises mit einem Quadrantausschnitt besitzen, mit welchem sie sich auf entsprechende Vorsprünge des Rahmens *a* legen.

Trennungsgitter für Elektrodenplatten. — Internationales Patent- und Maschinen-Ex- und Importgeschäft Richard Lüders in Görlitz. — D. R. P. No. 133902.

Das Trennungsgitter besteht aus zwei gegen einander versetzten und fest mit einander verbundenen Gitterhälften mit vier- oder mehreckigen Gitteröffnungen, deren Gitterstäbe sich mit ihren Schneiden dicht an die Elektroden anlegen können. Der das Gitter umgebende Rahmen kann entweder nur die Dicke einer Gitterhälfte oder die Dicke zweier auf einander liegender Gitterstäbe erhalten.

ALLGEMEINES.

Legierung für galvanoplastische Matrizen. Eine derartige Metalllegierung erhält man aus einer Mischung von 3 T. Blei, 2 T. Zinn und 5 T. Wismut, welche schon bei 73° R. schmilzt. Die Böttger'sche Legierung, welche bei 86° R. schmilzt, besteht aus 8 T. Blei und 3 T. Zinn. Der abzuformende Gegenstand wird in die geschmolzene Metallmasse in dem Augenblicke eingedrückt, wenn sie erstarrt, oder man richtet es so ein, dass das Metall auf dem Modelle selbst, welches mit einem entsprechenden Rande versehen, ausgegossen wird. (Kraft u. Licht, Düsseldorf.)

Vom Verband deutscher Patentanwälte geht uns folgende Mitteilung zu: »Bekanntlich ist der Stand der Patentanwälte durch das Reichsgesetz vom 21. Mai

1900 geregelt worden. Trotzdem die Thätigkeit des Patentanwalts nur als eine Berufsthätigkeit anzusehen war, wurden die Patentanwälte dennoch zur Gewerbesteuer herangezogen, was die Veranlassung bot, dass gegen die Veranlagung zur Gewerbesteuer seitens einer Reihe von Patentanwälten in Preussen hiergegen protestiert wurde. In anderen Bundesstaaten, z. B. in Braunschweig, war die Gewerbesteuerfreiheit schon früher ausgesprochen worden.

Nun hat das Königliche Oberverwaltungsgericht in seiner Sitzung vom 7. Mai 1903 für Recht erkannt, dass auch für Preussen die Gewerbesteuer**freiheit** anzuerkennen sei, mit der Begründung, dass sich die Berufsthätigkeit eines Patentanwalts als Ausübung einer wissenschaftlichen Thätigkeit im Sinne des § 4, No. 7 des Gewerbesteuergesetzes vom 24. Juni 1891 darstellt, was aus dem Reichsgesetze, betr. die Patentanwälte, und besonders aus der Begründung des Gesetzentwurfes unzweideutig hervorgehe.«

Kornit. Einem Vortrage, den Maschineningenieur G. C. **Thomson** im technischen Verein zu Riga über eine neuartige, künstliche Hornmasse, Kornit, hielt, entnehmen wir nach der »Gummizeitung« nachstehende Mitteilungen: Kornit wird von einer in der Nähe von Riga befindlichen Fabrik hergestellt, deren Haupterzeugnis das aus indischem Büffelhorn gewonnene Hornfischbein ist. Hierbei ergiebt sich nur 25 % fertiges Fischbein bei 75 % Abfall. Dieser Abfall konnte bisher nur zu stickstoffhaltigem Düngemehl verarbeitet werden, dessen Wert ca. ein Achtel bis ein Zehntel des Einkaufspreises des Büffelhornes beträgt. Dem Besitzer der Fabrik ist es nun nach langjährigen Versuchen vor ungefähr zwei Jahren gelungen, aus dem Hornmehl, ohne Zusatz irgendwelcher Bindemittel, eine Hormasse, Kornit, herzustellen, welche gleich Naturhorn zu den verschiedenartigsten Gegenständen verarbeitet und gedrechselt werden kann. Kornit steht zwar in mancher Beziehung, z. B. in seiner Elastizität, hinter dem Naturhorn zurück; dagegen kann man es in beliebig grossen Stücken herstellen und daher auch zu Artikeln verarbeiten, die eben wegen ihrer Grösse bisher nicht aus Horn, sondern aus Hartgummi verfertigt wurden. Der Fabrikationsprozess beginnt damit, dass man die Hornabfälle auf das sorgfältigste wäscht, abtropfen lässt und sodann auf einer Darre völlig trocknet. Hierauf werden die Abfälle in einer Mahlmühle zu Mehl vermahlen. Das Mehl wird sodann schwarz gefärbt, da die Hornabfälle kein intensiv schwarzes Mahlgut ergeben. Das schwarzgefärbte Hornmehl wird getrocknet, und das völlig getrocknete Mehl wird durch den Druck hydraulischer Pressen, die durch Dampf erwärmt werden, in Plattenformen von sehr beträchtlicher Festigkeit verwandelt. Das auf solche Weise erzeugte Kornit kann einen Druck von 1280 kg pro cm^2 aushalten. Die rohen Kornitplatten werden mittelst Bandsägen in die gewünschten Dimensionen gebracht. Die so erhaltenen Stücke werden sodann vorgearbeitet, geschliffen, gedrechselt und schliesslich poliert. Aus Kornit werden allerlei Kurz- und Galanteriewaren, Baubedarfsartikel etc. (Thürgriffeinlagen, Thürdrücker, Wand- und Fussleisten etc.) hergestellt. Es bildet infolge seiner Eigenschaft als schlechter Elektrizitätsleiter einen brauchbaren Ersatz für den weit kostspieligeren Hartgummi. Im Gegensatze zu Horn wird mattgeschliffenes Kornit im Gebrauche keineswegs glanzlos und hässlich, sondern sieht dauernd einem Ebenholze täuschend ähnlich, welch letzterem es auch im Gewichte gleichkommt. Nur ist Kornit weit billiger als Ebenholz. Es ist ein hygienischer Vorzug des Kornits, dass es als hartes, dichtes Material keine Unreinlichkeiten aufnimmt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Miller, Oskar von, Königl. Baurat in München. **Die Versorgung der Städte mit Elektrizität.** Zweites Heft. Mit 352 Textabbildungen und 14 Plänen. Stuttgart 1903. Arnold **Bergsträsser**, Verlagsbuchhandlung. Preis geheftet M. 18,—.

Bereits bei der Besprechung des I. Bandes (Jahrgang IV, S. 140) des vorliegenden Werkes haben wir auf die Bedeutung desselben hingewiesen und die allgemeinen Gesichtspunkte, aus denen heraus es entstanden ist, hervorgehoben. Der nunmehr vorliegende zweite Band beschäftigt sich in seinen ersten Kapiteln mit den elektrischen Kraftstationen und behandelt deren Anlagen, Einrichtungen usw. usw. Hieran schliessen sich Kapitel über die Ausführung der Leitungsnetze sowie über die Elektrizitätszähler und die Strassenbeleuchtung. Abgesehen von seinem allgemein interessierenden Inhalt, ist der vorliegende Band für den Elektrochemiker noch von ganz besonderer Bedeutung. Enthält er doch eine vorzügliche Monographie über die Einrichtung von elektrischen Zentralen, die ja auch für die Elektrochemie die hauptsächlichste Kraftquelle darstellen. Ueber alle hier einschlägigen Fragen, wie z. B. über die verschiedenen Arten der Betriebskräfte, ist reichliches Informationsmaterial gegeben, ebenso über die in Zentralstationen verwendeten elektrischen Apparate, die Ausführung der Leitungen für die verschiedensten Zwecke, etc. etc. Wir wollen deshalb nicht verfehlen, unsere Leser auf das Erscheinen des zweiten Bandes dieses Werkes aufmerksam zu machen.

Fischer, Prof. Dr. Ferd., Handbuch der chemischen Technologie. 15. umgearbeitete Auflage. 2 Bd. Organischer Teil. Mit 223 Abbildungen. Leipzig. Verlag von Otto **Wigand**. 1902. Preis 10 Mark.

Dem im Jahrgang VIII, S. 22, besprochenen ersten Teil ist nunmehr rasch der zweite gefolgt. Derselbe behandelt die organische Chemie, und zwar im ersten Abschnitt die organischen Präparate, im zweiten die organischen Farbstoffe, im dritten die Faserstoffe und Färberei, im vierten die Kohlenhydrate und Nahrungsmittel, im fünften das Gährungsgewerbe, im sechsten Gerberei, Kautschuk, Fette u. dgl. Alle die Vorzüge des Werkes, die wir bereits bei unserer früheren Besprechung hervorgehoben haben, finden sich auch in diesem zweiten Teil voll und ganz wieder, und es ist dem Verfasser in der Tat gelungen, mit dieser chemischen Technologie ein Werk zu schaffen, das in der Bibliothek keines Chemikers fehlen sollte.

Abegg, Prof. Dr. R., Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.) Herausgegeben von Prof. Dr. Felix B. **Ahrens**, 8 Bd. 5./7. Heft. Stuttgart. Verlag von Ferd. **Enke**. 1903.

Die vorliegende Abhandlung behandelt das Gebiet von der Theorie der elektrolytischen Dissociation in eingehender und klarer Weise, und zwar sind zunächst die Grundanschauungen der Theorie von einer kurzen

historischen Betrachtung ausgehend dargestellt. Hieran schliessen sich Kapitel über die Beweglichkeit der Ionen, Gleichgewichte zwischen Ionen, Dissociationskonstanten usw. usw., kurzum, es findet jede in dieses Gebiet einschlagende Frage ihre ausführliche Behandlung. Wir möchten noch einmal ganz besonders auf die Klarheit der Sprache hinweisen, durch die der Gegenstand eine Darstellung erfährt, die sein Verständnis wesentlich erleichtert.

Weinstein, Prof. Dr. B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. Zweiter Band. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1903. Preis geheftet M. 16,—.

Der nunmehr vorliegende zweite Band dieses Werkes bildet seine Fortsetzung zu dem von uns bereits besprochenen ersten. (Siehe Jahrg. VIII, S. 94.) Er ist nach derselben Methode bearbeitet wie der erste, doch hat der Verfasser noch mehr Wert auf die Berücksichtigung des Erfahrungsmaterials gelegt, als bei jenem. Die Tabellen und Zusammenstellungen sind mit grosser Sorgfalt ausgewählt, eine schwierige Arbeit, da man in der Litteratur oft lange suchen muss, ehe man eine für den Zweck brauchbare Angabe findet. Der vorliegende Band behandelt die absolute Temperatur, die Flüssigkeiten, Thermodynamische Statik und Kinetik der (nicht verdünnten) Lösungen. In einem weiteren dritten Band soll dann die Theorie der verdünnten Lösungen zusammen mit den Lehren der Elektrolyse und verwandter Gebiete behandelt werden.

Reychler, Dr. A., Physikalisch-chemische Theorieen. Nach der dritten Auflage des Originals bearbeitet von Dr. B. Kühn. Mit eingedruckten Abbildungen. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. 1903. Preis geheftet M. 9,—, geb. M. 10,—

Die physikalische Chemie gewinnt immer mehr Einfluss auf die modernen Forschungsmethoden, und während sie früher meist als nebensächlich behandelt wurde, hat sie sich heute bereits eine derartige Stellung errungen, dass ihr Studium sowohl für Physiker als auch für Chemiker als notwendig erachtet wird. Dem Mangel an einem die Theorieen in klarer und übersichtlicher Weise und dabei doch nicht allzu ausgedehnt behandelnden Leitfaden ist mit vorliegendem Werke abgeholfen. Dasselbe zeichnet sich durch seine leichtfassliche und allgemein verständliche Form aus und vermeidet den Fehler der meisten ähnlichen Werke, die sich in schwülstigem Stil meist zu sehr ins Detail verlieren. Das wichtigste aus der Theorie ist hier in kurzer, prägnanter und doch hinreichend ausführlicher Form abgehandelt.

GESCHÄFTLICHES.

Die Asphaltgesellschaft San Valentino, Reh & Co. in Berlin SW., Bernburgerstrasse 15/16, sendet uns eine prachtvoll ausgestattete und reich illustrierte Broschüre, betitelt: »Asphalt und Asphaltgewinnung«, welche ein anschauliches Bild von den Fundstätten, der Förderung, der Bearbeitung u. s. w. des Asphaltes giebt. Bei der vielfachen Verwendung des Asphaltes, insbesondere zu Isolationszwecken in der Elektrotechnik und Elektrochemie dürfte dieses Buch sicherlich das Interesse jedes Fachgenossen erregen, umsomehr, da bei der Verlegung unterirdischer Leitungen in Städten u. dergl. jedem Elektrotechniker Kenntnisse über Asphaltverwendung unentbehrlich sind. Wir machen daher unsere Leser auf diese Veröffentlichung hiermit aufmerksam.

Raab (Ungarn). Die Firma Raaber Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft, mit Zweigniederlassung in Wien, I., Bartensteingasse 8, wurde geändert in Allgemeine Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft.

Zur Lage der chemischen Industrie. Ueber schlechte Zeiten und über eine Minderung ihres Gewinnes klagt auch die chemische Industrie. Aber es verdient beachtet zu werden, was diese Industrie als einen Rückgang bedauert. Nach einer Berechnung des bekannten Dresdener Welthauses Gehe & Co. erzielten in Deutschland 120 Aktiengesellschaften der chemischen Industrie, die mit einem eingezahlten Kapital von 352,7 Millionen Mark arbeiteten, im Jahre 1901 eine Durchschnittsdividende von 12,30 %, dagegen im Jahre 1900 eine solche von 12,33 % und im Jahre 1899 eine solche von 13,52 %. Hierin kennzeichnet sich unzweifelhaft ein Rückgang des Ertrages. Indessen werden so ziemlich alle anderen Erwerbszweige finden, dass die chemische Industrie in Deutschland sich eines aussergewöhnlichen Gedeihens erfreut und zu irgend welchen Klagen keine begründete Veranlassung hat.

Geschäftsgang der elektrotechnischen Industrie in Oesterreich. Aus Wien wird der »Leipz. N. N.« geschrieben: Das erste Halbjahr war kein sehr erfolgreiches. Wenn man vielleicht von den Schuckertwerken absieht, die noch mit Kommunalgeschäften versorgt waren, war kaum ein Etablissement voll beschäftigt. Es wurden zwar keine Arbeiterentlassungen vorgenommen, weil der Stand an und für sich ein relativ niedriger war, aber auch zu Neueinstellungen war keine Gelegenheit gegeben. Erst in der allerletzten Zeit hat sich eine kleine Besserung eingestellt; grössere Aufträge sind bei einigen Werken, insbesondere bei der Union Elektrizitäts-Gesellschaft, verbucht worden, andere stehen in Unterhandlung und sind dem Abschlusse nahe. Die Schwierigkeit, neue Aufträge zu bekommen, liegt für die grossen elektrotechnischen Werke hauptsächlich darin, dass sie sich weigern, sogenannte Konzessionsbauten zu machen, mit denen in den letzten Jahren sehr schlechte Erfahrungen gemacht wurden. Es wird nur für feste Rechnung gearbeitet, und die in Betracht kommenden Gemeinden und Korporationen entschliessen sich nur schwer, selbst das ganze Risiko zu tragen. Dazu kommt noch, dass die Konkurrenz unter den Gesellschaften selbst noch immer eine ziemlich heftige ist. Das vor einiger Zeit vom Wiener Vertreter der Prager Gesellschaft Kolben ausgearbeitete Projekt einer Organisation der elektrotechnischen Industrie zum Zweck eines einheitlichen Vorgehens bei der Herstellung von Ueberschlägen und Projekten hat sich vorerst nicht verwirklicht und ist an verschiedenen Seiten auf Widerspruch gestossen; es wird jedoch unentwegt daran weiter gearbeitet, und man hofft, schliesslich doch zu einer Einigung zu gelangen.

Augsburg. Die Firma Süddeutsche Elektrizitätsgesellschaft W. A. Boese & Co., Akkumulatorenfabrik Berlin, Zweigniederlassung Augsburg, ist erloschen.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. **Heft 6.** **September 1903.**

DIE INDUSTRIELLE ELEKTROLYSE DES WASSERS UND ÜBER DIE VERWENDUNG VON WASSERSTOFF UND SAUERSTOFF FÜR LÖTZWECKE.

Von *M. U. Schoop*, Köln-Lindenthal.

Obwohl die Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff auf elektrolytischem Wege einer der ältesten elektrochemischen Versuche ist, ändert das nichts an der Thatsache, dass diese Art der Darstellung bisher zu einer allgemeineren Gewinnung im Grossen nicht Verwendung gefunden hat. Dies geht schon daraus hervor, dass z. B. in Deutschland keine einzige Anlage für elektrolytische Wasserzersetzung existiert, welche die Gase auf den Markt bringt. Die mir bekannten Anlagen (Akkumulatorenfabrik der Aktien-Gesellschaft in Hagen i. W., Kölner Akkumulatoren-Werke G. Hagen in Kalk bei Köln, Platinschmelze von Heräus in Hanau) stellen die Gase für eigenen Bedarf her und zwar für Lötzwecke. Sonst hat, wie bekannt, zur Erzeugung des Wasserstoffes nur die Methode des Auflösens von Metallen in Säuren eine ausgedehntere Verwendung erlangt, während diejenigen Verfahren, bei welchen nur die Gewinnung des Sauerstoffes in Frage kommt, von dem ideal billigen Rohmaterial, der atmosphärischen Luft, ausgehen.

Wie ein Blick in die einschlägige Patentlitteratur lehrt, hat es nicht an einer grossen Anzahl von Vorschlägen und Konstruktionen gefehlt, um die Wasserzersetzung im Grossen durchzuführen; aber wie das so oft der Fall, war auch hier von dem Laboratoriumsexperiment zur industriellen Verwertung ein grosser Schritt, der in erster Linie durch die Forderung absoluter Betriebssicherheit, d. i. Ausschluss der Möglichkeit eines explosibelen Gasgemisches, erschwert wurde. Eine andere, schwer zu erfüllende Forderung ist die, dass das Elektrodenmaterial durch den elektrolytischen Prozess oder durch den Elektrolyten nicht merklich angegriffen wird und die Apparate einen nicht zu hohen inneren Widerstand aufweisen dürfen. Die Aufgabe einer möglichst grossen Betriebssicherheit wird wohl am besten gelöst durch Verwendung undurchlässiger Diaphragmen (System Garuti, Schoop), wobei die Gase in ideal reinem Zustande (allerdings gesättigt mit Wasserdampf) erhalten werden, was für viele Zwecke erwünscht bezw. unerlässlich ist (Inhalationstherapie). Der elektrolytische Wasserstoff enthält gewöhnlich etwa 2 % Sauerstoff, der Sauerstoff 1—2 % Wasserstoff. Um den Wasserstoff aus dem therapeutischen Sauerstoff zu entfernen, wird dieser letztere durch glühende Metallröhren geleitet,

wodurch der anwesende Wasserstoff zu Wasser verbrennt. Da es wichtig ist, den Reingehalt der Gase jederzeit zu kennen, werden in den betreffenden Fabriken täglich mehrere Analysen gemacht.

Von den Systemen, die ihre Tauglichkeit im industriellen Grossbetriebe dargethan haben, sind zu erwähnen: Garuti, Schmidt und Schoop. Die beiden ersten Systeme arbeiten mit alkalischer Zersetzungsflüssigkeit, das letztere mit saurer. Entsprechend den verschiedenen Elektrolyten werden von Garuti und Schmidt eiserne Elektroden, von Schoop solche aus Blei verwendet. Das System Garuti ist wohl dasjenige, das weitaus die grösste Verbreitung gefunden hat; es sind derartige Anlagen in Luzern, Schiedam (Holland), Tivoli bei Rom sowie in Brüssel vorhanden. Die Société Oxhydrique in Brüssel hat sich, nebenbei gesagt, ganz besondere Verdienste erworben um die Erschliessung neuer Verwendungsgebiete; denn, wie eingangs erwähnt, muss ein eigentlicher Markt für die beiden Gase erst noch geschaffen werden. Der Garuti'sche Erfindungsgedanke beruht auf einem metallenen Diaphragma, das an seinem unteren Ende mit Perforationen versehen ist und die Flüssigkeit in den verschiedenen Abteilungen leicht kommunizieren lässt, ein Vermischen der Gase jedoch verhindert, solange der Gasdruck eine bestimmte Grenze nicht überschreitet. Wird hierauf nicht strikte Obacht gegeben, so kann allerdings das schönste Knallgasgemisch entstehen. (Vergleiche Mitteilung in der Zeitschrift für komprimierbare und flüssige Gase. Heft 4 u. 5. VI. Jahrgang.) Damit das Metalldiaphragma nicht zu einer bipolaren, gasentwickelnden Elektrode wird, ist unbedingt erforderlich, dass die Badspannung eine gewisse Grenze (etwa 3,4 Volt) nicht überschreitet. Der Apparat ist mit einem rechtwinkligen Bleikasten ohne Deckel vergleichbar, mit der Oeffnung nach unten. Das Kasteninnere ist durch dünne, etwa 2 mm starke Eisenbleche in mehrere Abteilungen oder Zellen von parallelepipedischer Form geteilt. In diese Zellen ragen von unten her die ebenfalls aus Eisenblech bestehenden Anoden und Kathoden, die zur Abstandhaltung durch Holz- oder Ebonitkämme getrennt sind. Das Ganze sitzt in einem genieteten starken Eisenblechgehäuse. Zwei parallele Kammern über dem obern Teil des Apparates dienen dazu, vermittels kleiner Verbindungslöcher die entwickelten Gase aufzunehmen und weiter zu leiten. In der Praxis empfiehlt es sich nicht, das aus den Elektrolyseuren kommende Gas direkt, d. h. ohne Einschaltung eines Gasometers, an den Bestimmungsort zu leiten, ganz gleichgültig, welches System vorliegt. Die Anoden der Garuti'schen Apparate werden langsam zersetzt und müssen, je nach der Beanspruchung, nach 2—3 Jahren durch neue ersetzt werden. Die Aetzkali-Lauge hat die unangenehme Eigenschaft, aus der atmosphärischen Luft CO_2 zu absorbieren, wobei die sowieso nicht sehr hohe Leitfähigkeit der Lösung noch mehr heruntergedrückt wird; trotzdem ist die Betriebsspannung bei gleicher Leistungsfähigkeit der Apparate kleiner, als bei verdünnter Schwefelsäure (mit Blei als Elektrodenmaterial), da sich in diesem letzteren Falle eine elektromotorische Gegenkraft ausbildet, die natürlich zu überwinden ist.

Die Apparate nach System Schmidt sind Filterpressen nicht unähnlich und bestehen in der Hauptsache aus doppelpoligen, eisernen Elektroden, die alle hintereinander geschaltet sind. Am Rande gummierte Asbesttücher dienen als Isolatoren und Dichtungen, sowie für die Trennung der Gase. Die Vorderseiten der Elektroden kommunizieren mit einem den Wasserstoff abführenden Kanal, die Rückseiten mit einem zweiten Kanal, welcher für die Ableitung des Sauerstoffes bestimmt ist. Ein gemeinschaftliches Rohr führt den Elektrolyten zu. Die Apparate müssen etwa alle 6 Wochen auseinandergenommen und gereinigt werden; die Asbestdiaphragmen müssen ebenfalls von Zeit zu Zeit erneuert werden. Infolge der geringen Raumbeanspruchung eignet sich der Schmidt'sche Apparat hauptsächlich für Laboratoriumszwecke. Laut Prospekt liefert ein Apparat 168 Liter Wasserstoff und 84 Liter Sauerstoff pro Kilowattstunde und zersetzt hierbei 134 g Wasser.

Für die Apparate System Schoop ist die röhrenförmige Form der Elektroden charakteristisch, die an dem unteren Ende eine glockenartige Erweiterung aufweisen. Die Elektroden sind aussen mit Isolationsmaterial umkleidete Bleirohre, die in Gruppen von 2, 4, 6, 8 u. s. f. parallel geschaltet eingebaut sind. Um die stromempfangende Oberfläche zu vergrössern, sind in die Glocken Bleikörper mit sternartigem Querschnitt eingegossen.

Ein Rohr kann dauernd mit 25 Ampère belastet bleiben, wobei stündlich 5,22 Liter Sauerstoff und 10,44 Liter Wasserstoff frei werden. Die Betriebsspannung für jede Zelle, welche nach einiger Betriebszeit infolge der Bildung von Bleisuperoxyd auf der positiven Elektrode einen Akkumulator mit ge-

ringer Kapazität darstellt, beträgt 3,3 – 3,6 Volt; es können somit bei einer 110 Volt-Anlage ca. 30 solcher Zellen hintereinander geschaltet, direkt ans Netz angeschlossen werden. Um zu verhindern, dass Strom aus den Zellen an das Netz zurückfliesst, muss in die Zuleitung ein Minimalausschalter eingebaut werden. Zur Verbindung der Sammelrohre mit den Ableitungsrohren kommen Kautschukschläuche mit Einlage in Verwendung. Wie diese skizzenhafte Beschreibung der Schoop'schen Apparate erkennen lässt, wird die Verwendung von Diaphragmen ganz umgangen, sodass das System bezügl. der Betriebssicherheit allen Anforderungen Genuge leistet und die Entstehung von knallgasartigen Gemischen absolut ausgeschlossen ist, was von den andern System keineswegs behauptet werden kann.

Der Druck, unter dem die Gase entstehen, hängt von der Länge der Bleielektroden ab, kann also in gewissen Grenzen beliebig gewählt werden. In den bis jetzt angefertigten Apparaten beträgt der Gasdruck 60—70 cm Wassersäule, so dass eine weitere maschinelle Kompression nicht benötigt wird und die Gase den Brennern direkt zugeführt werden können. Nach den von der Lizenzträgerin des Schoop'schen Systemes, den Kölner Akkumulatoren-Werken angestellten Dauerversuchen liefert eine elektrische PS.-Stunde 48,75 Liter Sauerstoff und 97,5 Liter Wasserstoff, d. h. fur einen cbm Knallgas ist ein Energieaufwand von 6,2 bis 6,8 PS.-Stunden erforderlich. Die Gase sind ideal rein, jedoch ist der Sauerstoff stark ozonhaltig, was bei saurem Elektrolyt nicht zu umgehen ist.

Die Wartung einer Schoop'schen Anlage besteht in dem Nachfullen von reinem Wasser, was alle 8 Tage einmal zu geschehen hat.

Aehnlich wie in Leuchtgaszentralen, sind auch in den Sauerstoff- und Wasserstoffwerken entsprechend dimensionierte Gasometer vorgesehen, um schwankenden Verbrauch auszugleichen und Tag- und Nachtbetrieb zu ermöglichen. Die Gasbehalter stehen mit den Kompressoren in Verbindung, welche die Gase auf etwa 125 Atmosphären pressen.

Die fur komprimierbare oder flussige Gase bestimmten Stahlflaschen haben Aehnlichkeit mit Shrapnellgeschossen und werden in den verschiedensten Grössen hergestellt. Nach einzelnen Verfahren werden nahtlose Flaschen hergestellt (Mannesmann'sches und Erhardt'sches Pressverfahren). Das Gas wird den Flaschen nicht direkt entnommen, sondern durch Vermittlung von Reduzierventilen (Fig. 115), die auf den Flaschenköpfen vermittels der Verbindungsmutter N aufgeschraubt werden.

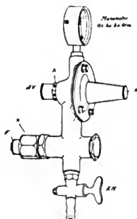


Fig. 115. Reduzierventil mit Manometer 0—3 Atm. zeigend.

Zur guten Abdichtung wird der Fiberring F befeuchtet. M ist eine Regulierschraube für den Arbeitsdruck, A ein Sicherheitsventil, KH ein Gashahn, an dem ein Gummischlauch befestigt wird. Die Reduzierventile dürfen unter keinen Umständen mit Oel oder Fett geschmiert werden, vielmehr ist hierzu Wasser zu gebrauchen, das event. mit $^1/_3$ Glyzerin vermischt ist.

Wer sich für Kompressionsanlagen und den Betrieb mit Stahlflaschen interessiert, den gestatte ich mir auf die Broschüre des Verfassers: Die industrielle Elektrolyse des Wassers, Stuttgart 1901, aufmerksam zu machen; hierauf weiter einzutreten, gestattet leider der Raum nicht.

Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Als Verwendungsgebiete von Wasserstoff und Sauerstoff sind folgende zu nennen:

1. Therapie (Chloroform-Sauerstoff-Narkose, Wiederbelebung von Erstickten und Ertrunkenen, Seekrankheit und Kater (!).
2. Loten und Schweissen der verschiedensten edlen und unedlen Metalle.
3. Aeronautik.
4. Glasfabrikation.
5. Beleuchtung (Scheinwerfer, Drummont'sches Kalklicht).

6. Wissenschaftliche Laboratorien (Spektralanalyse, Lötrohr- und Glühversuche).

Diese Zusammenstellung macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, hingegen sind hier diejenigen Verwendungsgebiete aufgezählt, die gegenwärtig von praktischer Bedeutung sind oder zum wenigsten in kurzer Zeit zu Bedeutung gelangen werden. Im Uebrigen werde ich mich auf eine Besprechung des Löt- und Schweissverfahrens vermittels der Knallgasflamme beschränken, von sämtlichen Anwendungen wohl die weitaus wichtigste.

Das reine Knallgas besteht bekanntlich aus zwei Volumen Wasserstoff und einem Volumen Sauerstoff und verbrennt bei einer so enormen Temperatur, dass die Knallgasflamme für alle möglichen Löt- und Schweissarbeiten in hohem Masse geeignet ist. Die durch Verbrennung von Wasserstoff in reinem Sauerstoff theoretisch erreichbare Temperatur berechnet sich zu 6700°. Durch Dissoziation des Wasserdampfes wird jedoch die Verbrennungstemperatur auf 2500 bis 3000° erniedrigt, d. h. immer noch eine recht respektable Temperatur, die dem des elektrischen Lichtbogens nahe kommt und die noch genügt, Platin, Kupfer, Eisen mit Leichtigkeit zu schmelzen. Beim technischen Verbrennungsprozess darf das Knallgasgemisch nicht das theoretische Mengenverhältnis 1:2 aufweisen, da es zweckmässig ist, der Flamme



Fig. 116. Löten mit der Knallgasflamme.

reduzierende Eigenschaften zu erteilen und der Luftsauerstoff sich an der Verbrennung ebenfalls beteiligt. Für die meisten Lötarbeiten nimmt man 4 Teile Wasserstoff auf 1 Teil Sauerstoff.

Die elektrische Schweissung hat keineswegs das gehalten, was man sich von ihr versprochen hatte, und zwar aus verschiedenen Gründen. Der schwerwiegendste Nachteil des elektrischen Verfahrens liegt wohl darin, dass die meisten Metalle durch die Behandlung mit dem elektrischen Lichtbogen wegen der mit Kohlenstoff gesättigten Flammenbogen-Atmosphäre eine mehr oder weniger ausgesprochene, ungünstige Veränderung ihrer Konstitution und Struktur erleiden; Eisen z. B. wird glashart und lässt sich nicht mehr bearbeiten. Meines Wissens hat sich keines der verschiedenen elektrischen Verfahren (Bernados, Hoho und Lagrange, Volter) in grossem Massstabe in der Industrie einbürgern können.

Zum Unterschied der elektrischen Verfahren ist mit der Knallgasflamme jede Löt- oder Schweissoperation sozusagen an jedem Orte und in sehr kurzer Zeit ausführbar und mit nicht besonderen Schwierigkeiten verbunden, da hierzu lediglich zwei Gasflaschen, zwei Ventile sowie ein Lötrohr nötig sind. Die Flammen kann man nach Belieben oxydierend oder reduzierend einregulieren, ebenso kann die gewünschte Temperatur- und Flammenlänge strikte eingehalten werden, was beim elektrischen Flammenbogen unmöglich ist.

In der beistehenden Abbildung, Fig. 116, sehen wir einen Arbeiter, der damit beschäftigt ist, ein Fass aus Eisenblech zu löten. Schutzbrillen, ohne die man sich beim elektrischen Löten schwere Verbrennungserscheinungen zuziehen kann, sind bei der Verwendung von Knallgas nicht erforderlich.

Bei den meisten Metallen kann die Lötung autogen, d. h. ohne Zuhilfenahme eines Lotes ausgeführt werden, was für viele Zwecke als ein enormer Vorteil zu betrachten ist.

Die Praxis hat darauf hingewiesen, dass die beiden Gase mit Rücksicht auf die Betriebssicherheit erst kurz vor der Flamme gemischt werden; man kann allerdings auch das fertige Knallgas zum Lötrohr leiten, aber man muss sich dann immer auf ein Zurückschlagen der Flamme gefasst machen. In dem einen und andern Fall ist sehr wichtig, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Entzündung des Knallgases fortpflanzt, überwiegt; d. h. die Mündungsöffnung des Brenners ist jeweilen der Flammengrösse und dem Gasdruck anzupassen. Für kleinere Lötarbeiten sind sog. »Sparhähne« im Gebrauch, welche derart beschaffen sind, dass die Flamme selbstthätig gedrosselt wird, sobald man den Löthahn aus der Hand legt; hierbei wird die Sauerstoffzufuhr durch Zurückschnellen eines mit einer Feder versehenen, als Absperrventil dienendes Hahn-

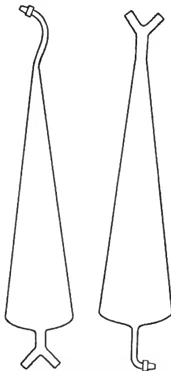


Fig. 117. Knallgasbrenner mit grosser Mischkammer.

küken ganz abgeschnitten, der Wasserstoff hingegen so gedrosselt, dass eine kleine Dauerflamme eben unterhalten wird. Für grössere Lötarbeiten sind Lötrohre von der in Fig. 117 wiedergegebenen Form in Gebrauch. Wie man aus den Abbildungen ersehen kann, sind bei diesen Lötrohren grosse Mischkammern vorhanden, die eine gute Vereinigung der beiden Gase gewährleisten und an der Mündung somit ein homogenes Gasgemisch austreten lassen.

Da es immerhin einmal passieren kann, dass die Flamme in die Mischkammer hinein-

schlägt, wobei ein ganz respektabler Knall erfolgt, ist es ratsam, die Schläuche nie mit Schnur u. dergl. festzubinden. Die Schläuche fliegen dann einfach ab, ohne dass weiteres Unheil angerichtet werden könnte.

Für sehr grosse Flammen sind auch Mischbrenner im Gebrauch, bei denen das eine Gas auf das andere eine saugende Wirkung ausübt, wobei eine Gasdiffusion in den Leitungen vermieden wird. Die Gase treten durch eine Düse aus, in welcher zwei parallel laufende enge Kanäle sich befinden. Jedes Gas, das einen höheren Druck hat als das andere, saugt also dieses an. Die saugende Wirkung hängt also von dem Verhältnis der beiden Ausströmungsgeschwindigkeiten ab.

Merkwürdigerweise wird auch heute noch vielerorts die Bleilötung[1]) mit der Wasserstoff-Luftflamme ausgeführt, wobei der Wasserstoff mit Zn und H_2SO_4 erzeugt und dem so bereiteten Gas atmosphärische Luft beigemengt wird. Dieses Verfahren ist nicht nur sehr teuer, sondern auch lästig und unsauber. Unrationell ist diese Flamme deshalb, weil der Stickstoffballast der Luft unnütz miterhitzt werden muss und hierdurch die Oekonomie des Verbrennungsprozesses enorm heruntergedrückt wird. Aus dem gleichen Grunde ist einleuchtend, warum bei Benutzung von Knallgas (mit gepresstem H und O in Stahlflaschen) die Zeitersparnis besonders für grössere Arbeiten eine ganz ausserordentliche ist. Ganz ausgezeichnet gelingt mit der Knallgasflamme das Vertikallöten mit Blei, wie es bei den Schwefelsäurekammern häufig bewerkstelligt wird.

Das Löten von Aluminium hat bis auf die jüngste Zeit erhebliche Schwierigkeiten gemacht, geht jedoch mit der wasserstoffreichen Knallgasflamme leicht von statten. Auf der Pariser Weltausstellung waren derartig gelötete Aluminiumstücke in den verschiedensten Dimensionen vorgeführt worden. Den mit Knallgas gelöteten Aluminiumnähten wird grosse Widerstandsfähigkeit nachgerühmt.

Obwohl nicht hierher gehörend, sei hier ein Versuch erwähnt, der sicher ein gewisses Interesse beanspruchen darf und sich vorderhand für Demonstrationszwecke gut eignen dürfte. Es ist mir nämlich gelungen, die Knallgasflamme unter Wasser beliebige Zeiten brennend zu erhalten, und es gewährt einen ganz eigentümlichen Anblick, die beiden feindlichen Elemente sich so gut vertragen zu sehen. Der Versuch gelingt nur bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmassregeln und bei Verwendung geeigneter Brennerspitzen. Ebenso muss das geeignete Mischverhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff zuerst ausfindig gemacht werden. Von der Flammenzone steigen eine Menge kleiner brennbarer Bläschen auf, die vielleicht aus dissoziiertem Wasserdampf bestehen. Es ist ohne weiteres verständlich, dass z. B. ein derart betriebener Dampfkessel einen kolossalen Nutzeffekt aufweisen würde; vorderhand sind jedoch die nötigen Gase noch viel zu teuer, als dass an einen solchen Dampfkesselbetrieb gedacht werden könnte.



Fig. 118. Mit der Knallgasflamme gelötetes Stück aus Eisenblech.

Sehr hübsch gelingt die Lötung von Kupfer-, Eisen- und Messingblechen vermittels der Knallgasflamme, wenn auch hierbei die mehr oder weniger grosse Uebung des Löters mitspricht. Stücke von der kompliziertesten Form (vergl. Fig. 118) lassen sich unvergleichlich schöner löten, als dies bei der üblichen Hartlötung möglich ist und vor allem viel rascher und ohne Zuhülfenahme eines fremden Metalles, das in den meisten Fällen einen anderen Ausdehnungskoeffizienten hat, als das Arbeitsstück. Genaue Streck- und Biegeversuche an gelöteten, 2—8 mm starken Eisenblechen in Brüssel und Glasgow haben bewiesen (vergl. untenstehende Tabelle), dass das Material keineswegs leidet und das Verfahren also für eine ganze Reihe von Anwendungsgebieten der Praxis anwendbar ist. So sind von der Société Oxhydrique in Brüssel mit gutem Erfolge mit der Knallgasflamme defekte Röhrenkessel repariert worden. Eine weitere Anwendung findet das

[1]) Vergl. auch Z. f. E., Wien 1901, Heft 18. M. U. Schoop: Ueber das Bleiloten mit komprim. Wasserstoff und Sauerstoff.

Knallgasgebläse wegen der sehr hohen Temperatur für die Ausbesserung von Gussfehlern bei Bronze- oder Stahlguss. Handelt es sich z. B. um die Ausbesserung einer Gussblase in einem Façonstück, so wird die betreffende Stelle stark erwärmt und nun die Blase mit weichem, vorher flüssig gemachtem Eisen ausgegossen. Gänzlich wertlose Stücke können auf diese Weise wieder gebrauchsfähig gemacht werden.

Ergebnisse von Versuchen mit gelöteten Eisenblechen, angestellt in der staatlichen Materialprüfungsanstalt in Malines (Belgien.)

Dicke des Eisenbleches in mm	Bruchbelastung von ungelötetem Eisenblech.	Bruchbelastung von gelötetem Eisenblech.
1	33,0 kg pro mm²	42,0 kg pro mm²
3	38,4 » » »	38,0 » » »
5	44,0 » » »	36,6 » » »
8	42,3 » » »	31,5 » » »

In den Werken von Krupp und den Kaiserlichen Werften werden Panzerplatten an den Stellen, wo später Nietbolzen eingesetzt werden sollen, mit der Knallgasflamme erhitzt und warm angebohrt.

Bekannt ist die Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff zur Erzeugung des Drummont-Lichtes. Als der Krieg zwischen Amerika und Spanien stattfand, wurden die Gase, die englischer Herkunft waren, für die Schiffsscheinwerfer in grossem Massstabe gebraucht. Versuche, Auerbrenner mit Wasserstoff und Luft zu betreiben, sind sehr günstig ausgefallen, wenn auch die Ventilfrage noch nicht ganz befriedigend gelöst ist. Leitet man reinen Wasserstoff in einen Auerbrenner und zündet die Flamme an, so beobachtet man bei einem Ueberschuss von Wasserstoff, dass der Strumpf kaum zum Glühen kommt; wird jedoch die Wasserstoffzufuhr so einreguliert, dass unter Zuhülfenahme der atmosphärischen Luft ein Maximum von Hitze erreicht wird, so erstrahlt der Strumpf in blendender Lichtfülle. Bei Zuführung von etwas Sauerstoff erhält man ein Licht, das mit dem einer Bogenlampe ohne weiteres konkurrieren kann. Vom gesundheitlichen Standpunkte aus betrachtet, ist das Wasserstofflicht das beste Gaslicht, da keine Kohlensäure erzeugt und kein Sauerstoff der Luft entzogen wird.

Seitdem die Linde'sche Gesellschaft industriellen Sauerstoff auf den Markt bringt, ist der Preis dieses Gases sehr erheblich zurückgegangen. Vor wenigen Jahren wurde der Kubikmeter Sauerstoff noch zu 8 bis 10 Mk. verkauft; heute ist Sauerstoff und Wasserstoff zu 4,50 Mk. bezw. 2 Mk. erhältlich. Bei sehr grossen Abschlüssen wird noch ein Rabatt bewilligt.

Das Vorhergehende lässt erkennen, dass die beiden Gase berufen sein werden, in absehbar kurzer Zeit in der Industrie eine bedeutsame Rolle zu spielen, besonders wenn es noch gelingen sollte, dieselben auf elektrolytischem, chemischem oder physikalischem Wege ausserordentlich billig herzustellen.

DIE ROLLE DES KOHÄSIONSDRUCKES, DES DOPPLERSCHEN UND DES WEBERSCHEN GRUNDGESETZES IN DER THEORIE DER ELEKTROLYSE.

Von *Rudolf Mewes*, Ingenieur und Physiker.

I. Allgemeine Vorbemerkungen.

In der Theorie der Elektrolyse macht sich dank der zahlreichen Arbeiten, welche in den letzten Jahren von Theoretikern und Praktikern wie Dr. Bucherer, Dr. Gross, Professor Dr. Christy, Max Frank, Dr. Krüger und Dr. Gustav Platner veröffentlicht worden sind, gegenüber der von Nernst, Ostwald und deren Anhängern vertretenen Ionen-Theorie die rein mechanische Auffassungsweise, wie z. B. in der Schrift von Dr. Platner »Die Mechanik der Atome« (Verlag von M. Krayn. 1901) zugleich mit einer wirklich treffenden Kritik der Mängel der Ionentheorie, insbesondere des Nernstschen materiellen, imponderablen Elektrons, immer mehr und mehr Bahn; vor allen Dingen wird mit Recht in allen diesen Arbeiten im letzten Grunde der elektrolytische Vorgang als ein Arbeitsvorgang mechanischer Art angesehen und daher bei der Behandlung dieses Problems auf die allgemeine

Arbeitsgleichung zurückgegriffen. Bevor jedoch eine derartige rein mechanische Erklärung der Elektrolyse versucht werden kann, ist es, wie ja auch Platner a. a. O. S. 87 betont, nötig, »sich sowohl über die Beschaffenheit eines Elektrolyten, als auch das Wesen der elektrischen Kraft gründlich zu informieren«. Dies hat Platner in seiner Schrift, wie sich weiter unten zeigen wird, in der That gründlich gethan.

Bevor ich hierauf und im Anschluss daran dann auf das eigentliche Ziel der vorliegenden Arbeit lossteuere, liegt mir ob, die Schwächen der Ionentheorie kurz zu kennzeichnen. Da ich jedoch durch meine vielfachen Angriffe auf als richtig hingenommene, aber thatsächlich unrichtige physikalisch-chemische Theorien (siehe meine Arbeiten seit dem Jahre 1896 in der elektrochemischen Zeitschrift) gerade bei den Vertretern derselben Anstoss erregt habe, so will ich mich diesmal, da Herr Platner diese Kritik in so bündiger und leicht verständlicher Weise a. a. O. gegeben hat, darauf beschränken, auf die betreffenden Bemerkungen auf S. 86 u. 87 seiner gehaltreichen und lesenswerten Schrift hier nochmals hinzuweisen.

Im Anschluss an das sogenannte Ostwald'sche Verdünnungsgesetz und die verschiedenen, von Rudolphi, van t'Hoff und von Nernst gegebenen Formulierungen dieses Gesetzes führt Platner folgendes aus:

»Da die Richtigkeit der Nernst'schen Formel von anderer Seite (Arrhenius) bestritten wird, so ist damit auch nichts gewonnen, und das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bleibt nach wie vor ein Schmerzenskind der Theorie.

Bei der Auflösung spaltet sich also angeblich ein der Konzentration umgekehrt proportionaler Teil der Moleküle des gelösten Stoffes in seine Ionen, zugleich erhält jedes Ion, respektive jede Valenz eine Ladung von 96465 Coulomb negativer oder positiver Elektrizität. Der Vorgang bei der Elektrolyse soll dann darin bestehen, dass die den Elektroden zugeführte Elektrizität sich mit der entgegengesetzten der zugewanderten Ionen ausgleicht und letztere unelektrisch abgeschieden werden.

Auf den ersten Blick mag diese Auffassung viel Bestechendes haben. Bei genauer Prüfung erkennt man bald, dass sie unhaltbar ist, sie führt zu einer ganzen Reihe von unlösbaren Widersprüchen und Kollisionen mit anerkannten Gesetzen der Physik, von denen einige hier erwähnt werden mögen. Sinkt in einer konzentrirten Lösung bei der Elektrolyse die Ionenkonzentration infolge der Abscheidung an den Elektrolyten, so sollen neue Moleküle sich in geladenen Ionen spalten; das heisst doch nichts anderes, als dass im Elektrolyten in der Form von Ionenladungen dieselben Mengen von Elektrizität erzeugt werden, wie von der stromliefernden Maschine in derselben Zeit, nur von letzterer unter Verbrauch einer entsprechenden Menge anderer Energie, im Elektrolyten aber aus nichts. Da ein hierfur heranzuziehender Energieverbrauch nicht nachweisbar, liegt also ein offenbarer Verstoss gegen das Gesetz von der Erhaltung der Kraft vor.

Ein Transport der Elektrizität, welche den Elektroden zugeführt wird, durch den Elektrolyten hindurch findet nach der Theorie nicht statt. Ein solcher muss aber unbedingt stattfinden, wenn mehrere Elektrolysiergefässe hinter einander geschaltet werden oder ein Durchgang der Elektrizität durch mehrere galvanische Elemente hindurch vorliegt. Es müssen entweder die Zersetzungen im Widerspruch mit dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft, d. h. spontan stattfinden oder ein Transport von Elektrizität neben den geladenen Ionen angenommen werden, und wo bleibt dann das Faraday'sche Gesetz? Die Ionenladung ist überflüssig.

Die primäre Abscheidung des Wasserstoffs in gewissen Fällen findet keine Erklärung. Die ohnehin sehr geringe Dissoziation des Wassers soll nach der Theorie bei den Lösungen noch zurückgehen, kann also nicht für diesen Prozess herangezogen werden, und einen Unterschied zwischen Ionen, welche den Transport der Elektrizität, wohlverstanden der im Elektrolyten entstandenen, vermitteln, und denen, welche abgeschieden werden, für spezielle Fälle machen zu wollen, ist eine durch nichts zu rechtfertigende Willkür. Wollte man diese Annahme verallgemeinern, so verlöre die Theorie allen Boden.

Warum die angenommene Zersetzung eintritt, wo die dazu nötige Energie herkommt, warum die Ionen ihre Ladungen unbegrenzt lange unverändert behalten, weshalb sie mit diesen enormen Ladungen nicht kollidieren, weshalb sie dieselben nur an die Elektroden abgeben, sind weitere Fragen, auf deren Beantwortung einfach verzichtet wird.

Dass damit die seitherigen wohlbegründeten Anschauungen der Chemiker geradezu auf den Kopf gestellt werden,

dass die thermochemischen Daten, sowie die Thatsachen der Chemie darauf hinweisen, dass bei der Auflösung ganz andere Prozesse als die angenommenen stattfinden, wird unbeachtet gelassen. Wie sich die Sache bei Lösungen in anderen Lösungsmitteln beim geschmolzenen oder festen Elektrolyten gestaltet, bleibt unaufgeklärt. Die Haftintensität (le Blanc), Elektroaffinität, das materielle, imponderable Elektron (Nernst) sind die Nothelfer dieser Theorie. Für jedes Problem, welches gelöst werden soll, schiessen wie bei den Köpfen der Hydra mehrere neue auf. Das ist dann doch ein sicheres Zeichen dafür, dass man mit dieser Theorie auf ein falsches Geleise geraten ist.«

Ob auf die vorstehende wirklich gelungene Kritik die Vertreter dieser Theorie zu antworten geruhen werden, muss ich bezweifeln; denn die Arbeiten eines »homo novus« — ein solcher ist Platner wohl sicher, weil er andernfalls sich nicht an die führenden Meister der modernen theoretischen Chemie herangewagt haben dürfte — können ja ohne Gefahr unbeachtet bleiben, da die grosse Schar der Schüler ohne weiteres auf die Worte des Meisters heute mehr denn je schwört. Mit Rücksicht hierauf ist der Mut des Verfassers um so höher anzuschlagen, in scharfen Worten vorhandene Schäden aufzudecken und zur Lösung des Problems gangbare Bahnen zu eröffnen.

Insbesondere muss dem Verfasser rückhaltlos darin beigestimmt werden, dass eine brauchbare und einwandfreie Theorie der Elektrolyse nur durch eine allseitige Erforschung des Wesens der Elektrolyten und der elektrischen Kraft sowie durch eine gesicherte Kenntnis der Mechanik der Atome begründet werden kann. Handelt es sich doch bei der Elektrolyse im Grunde genommen nur um einen Sonderfall der Mechanik der Atome, nämlich um die Ueberwindung der Kohäsion oder besser des Kohäsionsdruckes der Atome, der Radikale unter einander und gegen einander durch den mittelst der elektrischen Schwingungen erzeugten Gegendruck. Die wichtigsten, zur Lösung des vorliegenden Problems dienenden Grundgesetze werden in der Schrift von Platner »Die Mechanik der Atome«, wenn auch nur in nebensächlichen Bemerkungen, klar und deutlich erwähnt. Da diese Grundgesetze von mir in der elementaren Physik des Aethers, Teil I und II, und in meinen späteren Arbeiten in der elektrochemischen Zeitschrift eingehend begründet sind, so mag hier nur kurz auf die betreffenden Sätze aus der Platner'schen Schrift hingewiesen werden, wobei diejenigen Stellen, welche sich mit den von mir aufgestellten Grundgesetzen vollkommen decken, durch gesperrten Druck gekennzeichnet sind.

»Was zunächst den Elektrolyten anlangt, so unterscheidet er sich von den bisher betrachteten Medien, nämlich Dielektrika und metallischen Leitern, ganz wesentlich. Bis auf den Beweis des Gegenteils muss man annehmen, dass die Atome der Metalle auch in ihren chemischen Verbindungen und sonst ihre charakteristischen Eigenschaften beibehalten, wenn dieselben auch durch die äusseren Umstände mehr oder weniger in ihrer Entfaltung beschränkt werden können.«

Der letzte Satz ist nur eine besondere Anwendung des von mir in T. I der „Physik des Aethers", S. 1, aufgestellten dritten Grundgesetzes aller Materie: »Drittens müssen die Atome ihre sämtlichen Grundeigenschaften unter allen Umständen qualitativ und quantitativ unverändert beibehalten, mögen sie sich miteinander vermischen oder auch zu chemischen Verbindungen oder zu grösseren Atomkonglomeraten vereinigen", und unterscheidet sich nur dadurch von meinen Ausführungen, dass die Beweislast dem Gegner nach dem bekannten Kant'schen Rezept zugeschoben wird.

Dagegen dürften die nachstehenden Ausführungen erst durch folgerichtige Bezugnahme auf die Absorptionstheorie der elektrischen Schwingungen (Sellmeier'sche Absorptionstheorie) mechanisch vollständig begreifbar werden: „Nun sieht man aber, wie die Metallatome im gelösten Elektrolyten, im geschmolzenen, wo sie mit den verschiedensten anderen Elementen verbunden sein können, und endlich auch unter Umständen im festen Elektrolyten sich stets an der Kathode sammeln. Es muss dies also eine denselben an sich anhaftende Eigentümlichkeit sein, da sie unter so verschiedenen äusseren Bedingungen auftritt, keineswegs hat man darin eine besondere Eigenschaft der Lösungen zu erblicken. Es beruht dieses Verhalten auf ihrer Fähigkeit, welche auch sonst sie zu guten Leitern macht, nämlich wegen ihrer freien Beweglichkeit, die elektrische Kraft leicht anzunehmen. Da man nur eine Art der Elektrizität anerkennen kann, nämlich die negative, so wird ihnen diese von der Kathode aus mitgeteilt.

Der Elektrolyt kann demnach für die elektrische Kraft nicht als homogen betrachtet werden, vielmehr hat man es mit

der gleichmässigen Verteilung von leitenden Teilchen in einem Dielektrikum zu thun. Es lässt sich daher hier ein mechanisches Prinzip anwenden, welches, in Worten formuliert, etwa lautet: Wirkt auf ein System eine Reihe von Kraftimpulsen derartig ein, dass nicht alle Kraftpunkte gleichmässig beeinflusst werden, so kommt es zu Potentialdifferenzen, und das System arbeitet in sich selbst. Es kommt dadurch zu Aenderungen der räumlichen Beziehungen seiner Komponenten, d. h. in diesem Falle also bei der Elektrolyse zur Abscheidung bestimmter Bestandteile. Wie ein schwingender Körper andere nur unter ganz bestimmten Bedingungen (Resonatoren) zum Mitschwingen bringt, so sind auch Bestandteile eines gelösten Elektrolyten in ganz verschiedenem Grade befähigt, die elektrolytische Energie anzunehmen."

Obwohl Platner im Schlusssatz das Bild des schwingenden Körpers zur Erklärung des elektrolytischen Vorganges wählt, verlässt er doch die damit beschrittene richtige Bahn der Ableitung der Theorie der Elektrolyse aus der elektrischen Schwingungstheorie und wendet sich nunmehr der mathematischen Formulierung des richtig erfassten Vorganges durch die an sich nicht strenge Maxwell'sche Theorie der Elektrizität zu und gerät dadurch auf Abwege, welche hier nicht näher berührt werden sollen. Sicher und schneller wäre er zum Ziele gelangt, wenn er entsprechend dem im Anfang des Buches genommenen Anlauf durchweg die Wellentheorie seinen Deduktionen zu Grunde gelegt hätte.

Zu bewundern ist, dass ihm dabei die Bedeutung des Doppler'schen Prinzipes für die Erklärung der mechanischen Arbeitsleistungen der Aetherschwingungen nicht entgangen ist und von ihm gleich auf Seite 3 und 4 seines Buches in folgenden Worten ganz zutreffend gekennzeichnet wird: »Für bewegte Massen gewinnt das Doppler-sche Prinzip eine grosse Bedeutung. Dieses zuerst für Tonquellen festgestellte Gesetz, wonach bei Annäherung an eine solche der Ton höher, bei Entfernung tiefer erscheint, erklärt sich daraus, dass im ersteren Falle die Anzahl der Wellen, welche in der Zeiteinheit das Ohr treffen, grösser, im letzteren kleiner ist als im Zustand der Ruhe, und lässt sich natürlich auf jede Art von Wellenbewegungen anwenden. In der Astronomie dient es bekanntlich dazu, um die Art und Schnelligkeit der Bewegung der Himmelskörper spektroskopisch zu bestimmen.

Dem Einfluss der Bewegung hat für die Elektrodynamik Weber Rechnung getragen in der Formel:

$$c \cdot \frac{m \cdot m^1}{r^2} \left[1 - \frac{1}{h^2} \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{1}{h^2} r \frac{d^2r}{dt^2}\right].$$

Tisserand (Comptes r., Bd. 75) untersuchte die Attraktion nach dieser Formel. Der Ausdruck hat lediglich eine empirische Bedeutung, der Wert eines Naturgesetzes kommt ihm nicht zu; dieses zu finden, bleibt der Zukunft vorbehalten. Mittelst der Poggendorf'schen Schwerkraftwage lässt sich nachweisen, dass die Gravitation zu ihrer Entwickelung ebenfalls Zeit gebraucht, indem ihr Druck abnimmt, sobald der Körper mit einer Beschleunigung nach abwärts sich bewegt, so dass bei einer Geschwindigkeit von 11000 m pro Sekunde ihre Wirkung überhaupt aufhören würde. Sie unterliegt also auch dem Doppler'schen Gesetze.«

Nach vorstehenden Ausführungen scheint Herr Dr. Platner meine Ableitung des elektrodynamischen Grundgesetzes von Weber aus dem Doppler'schen Prinzip nicht zu kennen; da ihm jedoch meine Schriften, in welchen dies Problem mehrfach behandelt worden ist, nicht ganz unbekannt sein dürften, so sind wohl gerade die in Frage kommenden Abschnitte übersehen worden. Nach jenen Entwickelungen ist das elektrodynamische Grundgesetz nicht ein rein empirisches Gesetz, sondern ein aus der Vibrationstheorie sich mit Hilfe des Doppler'schen Prinzipes ergebendes Naturgesetz, dessen Gültigkeit und Strenge sich nicht in Zweifel ziehen lassen dürfte.

Es steht daher nichts im Wege, gerade das elektrodynamische Weber'sche Grundgesetz auch auf die Atome und deren Anziehung anzuwenden und so die theoretische Grundlage für eine rein mechanisch vertiefte Theorie der Elektrolyse zu schaffen. Wie dies mit Hilfe dieses Gesetzes und der oben angeführten Grundgesetze der Atome unter Zuhilfenahme der Sellmeier'schen Absorptionstheorie und der in früheren Aufsätzen abgeleiteten allgemeinen Zustandsgleichung der Stoffe

$$(p + z)\,(v_t - x) = (p_0 + z)\,(v_0 - x)\,(1 + \alpha)^{T_t - T_0}$$

(siehe Elektrochemische Zeitschrift H. 6—8, 11. Jahrgang 1899; ferner Jahrgang 1900, H. 10 u. s. w.) sich ohne besondere Schwierigkeit ermöglichen lässt, soll nach vorstehenden einführenden Bemerkungen im folgenden dargelegt werden.

(Fortsetzung folgt.)

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet,*
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

(Fortsetzung.)

Girard-Street'scher Ofen.

In den Oefen verschiedener Form, die von Girard und Street konstruiert sind, stehen die zu behandelnden Stoffe nicht in direktem Kontakt mit dem Lichtbogen.

Zunächst hatten die Erfinder einen Apparat geschaffen, der als erster Grundtyp zu betrachten ist und in dem die behandelte Masse zwar fest bleibt, aber mit dem Bogen in direktem Kontakt steht; dieser Ofen war für die Umwandlung von Kohle in Graphit bestimmt (Fig. 35. Heft 3. S. 61).

Die zweite Grundform (Fig. 119) wurde für das Erhitzen pulverförmiger Substanzen

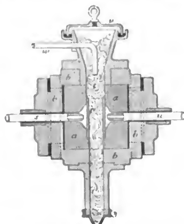


Fig. 119. Ofen Girard & Street, 2. Type.

geschaffen, die nicht schmelzen. Eine Heizkammer besteht aus einer Röhrenkohle *R*, die zugleich als Gefäss und als Bogenelektrode dient. Der Heizeffekt wird vermittelst zweier Bögen oder verschiedener Bogengruppen, die hintereinander geschaltet sind, erzielt.

Wenn die Substanzen nach ihrem Durchgange durch die Heizkammer oder den Tiegel *z* ins Schmelzen geraten können, so wendet man die dritte Form (Fig. 120) an; diese Anordnung zeigt eine Ausflussöffnung *Z*, die so eingerichtet ist, dass trotz dieser Oeffnung die besonderen Gase im Innern des Ofens zurückgehalten werden können.

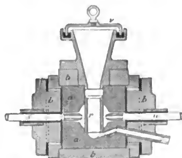


Fig. 120. Ofen Girard & Street, 3. Type.

Die vierte, im Jahre 1894 geschaffene Form ist auf dem Prinzip der rotierenden Bogen basiert.

Der Bogen wird der Wirkung eines Magnetfeldes ausgesetzt, so dass er mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit um die Oberfläche des Tiegels einerseits und die der geeignet angebrachten zweiten Elektrode andrerseits rotiert (Fig. 121).

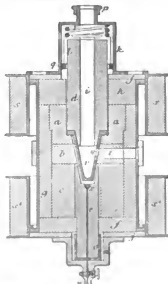


Fig. 121. Ofen Girard & Street, 4. Type.

Diese Vorrichtungen ermöglichen die Erreichung einer maximalen Ausnützung der erzeugten Wärme und einer gleichmässigen Warmeverteilung. Letzterer Punkt ist von einigem Interesse mit Bezug auf die Erhaltung der Tiegel.



Fig. 122. Ofen Girard & Street, 5. Type.

Fig. 122 zeigt eine Vorrichtung, mit der man einen im Innern der beiden Röhren *a* und *b* angebrachten Tiegel erhitzen kann.

Der Bogen geht am Ende beider Röhren über und rotiert dieses Ende unter der Einwirkung eines mit Dreiphasenstrom erzeugten Drehfeldes.

Dieses Heizsystem hat es ermöglicht, in einigen Minuten das Schmelzen eines Platinblocks von 25 Gramm zu bewirken und ebenso auch die Reduktion von Mangan-, Uran-, Vanadiumoxyd, sowie von Wolframsäure.

Der benutzte Strom war zu 80 Amp. und 110 Volts.

Ducretet'scher Ofen.

Dieser Apparat ist besonders für Untersuchungen und Laboratoriumsversuche bestimmt (Fig. 123). Er ist derartig eingerichtet, dass die Schmelz- u. Reduktionserscheinungen direkt beobachtet werden können; die Wände des Ofens sind nämlich mit abnehmbaren, mit Glimmer überzogenen Verschlüssen versehen.

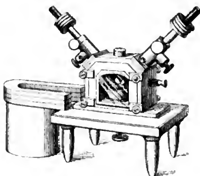


Fig. 123. Ofen Ducretet.

Was die Form des Ofens anbelangt, so erinnert diese an den 6. Grundtyp der Minet'schen Oefen, die im Jahre 1891 im Conservatoire des Art. et Métiers geprüft worden sind.

Mit einem Strom von 12 bis 30 Amp. und 55 bis 70 Volt erhält man mit der kleinen Form die Reduktion von Oxyden und das Schmelzen der schwerschmelzlichsten Metalle in für chemische Versuche genügenden Mengen.

2. Abteilung. — Der Lichtbogen steht mit der behandelten Substanz in Berührung.

Diese Abteilung zerfällt in drei Klassen, je nachdem die Substanzen in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande auftreten.

1. Klasse. — Der Angriffspunkt des Stromes ist ein fester Körper.

Zu dieser Klasse ist nur der Girard-Street'sche Ofen erster Form zu rechnen, der aus dem Jahre 1892 datiert und der (Fig. 35. Heft 3. S. 61) in der historischen Uebersicht besprochen worden ist. Wie wir wissen, war er für die Umwandlung von Kohle in Graphit bestimmt. Letzterer tritt im Anfang in Form von rechteckigen Stangen auf; der Girard-Street'sche Ofen erster Form ist so eingerichtet, dass er diese Stange vermittelst des Lichtbogens erhitzt, indem er dieselbe in Drehung versetzt und mitten in den Bogen hineinbringt.

Bei der auf Fig. 35 a. o. O. dargestellten Form besteht der Stromkreis aus dem zu erhitzenden Stücke einerseits und der Kohle andrerseits.

Der Bogen geht zwischen den beiden Elektroden über, bleibt im Raume an ein und derselben Stelle, trotz der fortschreitenden Bewegung des Teiles *e*, und entsteht nacheinander an allen Punkten einer Generative des zu erhitzenden Stückes, dessen Spitze er auf sehr hohe Temperatur bringt.

Für den Fall, dass die Erhitzung in einer geeigneten Gasatmosphäre vorgenommen werden soll, geht das Stück *e* (Fig. 35 a. o. O.) durch Stopfbüchsen *g* und *h* beim Eintritt in den Ofen und beim Austritt aus demselben hindurch; die Elektrodenkohle *d* geht gleichfalls durch eine Stopfbüchse *P* hindurch.

Fig. 35 a. o. O. stellt den Fall dar, dass das zu erwärmende Stück der Wirkung eines einzigen Bogens ausgesetzt wird; im allgemeinen funktioniert der Ofen jedoch mit zwei Bögen hinter einander und dient den beiden Bögen als gemeinschaftliche Elektrode.

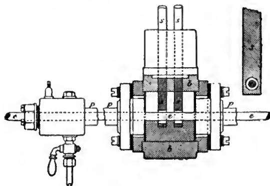


Fig. 124. Ofen Girard & Street.

Es ist manchmal von Interesse, die Wirkung des elektrischen Lichtbogens auf die zubehandelnden Substanzen gleichmässiger zu verteilen.

Girard und Street gelangen zu diesem Resultat, indem sie den Bogen im Inneren des Ofens rotieren lassen, in diesem Ofen ein geeignetes Magnetfeld bestimmen, wie wir dies bei der 4. Form gesehen haben, bei der pulverisierte oder geschmolzene Substanzen behandelt werden, ohne dass dieselben in direkter Berührung mit dem Bogen stehen. Dieses System ist ebenso auf die Behandlung von Stangen, Stäben und Drähten anzuwenden.

Der Stab oder die Stange *c* (Fig. 124), die der Behandlung unterworfen wird, geht durch ein oder mehrere Kohlen *S* hindurch, die im Inneren des Ofens angebracht und mit einer zu dem Stab oder der Stange konzentrischen Oeffnung versehen sind.

Der Bogen geht zwischen dieser Stange *c* und der oder den Kohlen *S* über. Man erzeugt ein Magnetfeld, dessen Kraftlinien auf dem von dem Lichtbogen dargestellten Stromelement senkrecht stehen, indem man die äusseren Röhren des Ofens mit einer geeigneten Drahtwindung umgiebt, die von einem elektrischen Strom durchflossen wird.

Unter der Einwirkung des so entstehenden Magnetfeldes rotiert der Lichtbogen in einer zu der Axe des Stückes *e* senkrechten Ebene und erhitzt dasselbe in allen Punkten seines Umfanges. (Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Die Oxydation von Siloxicon. E. G. Acheson. (Electrochemical Industry, I, No. 11, p. 373, Juli 1903.)

In Anbetracht des allgemeinen Interesses, mit dem die Mitteilungen der technischen Presse über die neue feuerfeste Substanz Siloxicon aufgenommen worden sind, hält Verfasser es für angezeigt, einen Irrtum richtig zu stellen, der hierbei unterlaufen ist.

Siloxicon ist nämlich nach neuerlichen Untersuchungen des Verfassers durchaus nicht unoxydierbar. Wenn man es auf 1460° C. oder darüber hinaus in einer eine grössere Menge freien Sauerstoffs enthaltenden Atmosphäre erwärmt, so tritt vielmehr, wahrscheinlich nach folgender Gleichung, Zersetzung ein:



$$Si_2C_2O + 7O = 2\,SiO_2 + 2\,CO_2.$$

Wenn das Siloxicon in Form eines Ziegels oder irgend einer anderen gegossenen Masse vorliegt, so erfolgt die Reaktion an der Oberfläche und erzeugt eine Art Glasur, die meistens infolge der Anwesenheit von Eisen leicht grün gefärbt ist.

Bei Abwesenheit freien Sauerstoffs, sowie in reduzierender Atmosphäre tritt keine derartige Zersetzung ein; die Temperatur kann auf den Bildungspunkt von Karborundum, d. h. angenähert auf 2300° C., erhöht werden, bevor irgendwelche Veränderung erfolgt. Wenn diese dann eintritt, so erfolgt dieselbe wahrscheinlich nach der Gleichung



$$Si_2C_2O = SiC + Si + CO;$$

es bleibt festes Karborundum, und die Dämpfe von Silicium und Kohlenmonoxyd entweichen.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass Karborundum, das 12 Jahre lang nicht für oxydierbar gegolten hatte, in ganz analoger Weise angegriffen wird. A. G.

Ueber den physikalischen Charakter der metallischen Niederschläge. Burgess und Hambueden (Elektrot. Ind., 03, 45, 355.)

Die Faktoren, die man, um dichte Niederschläge zu erzielen, in geeigneter Weise regulieren muss, sind: Chemische Zusammensetzung, Konzentration und Temperatur der Lösung, Stromdichte und Zirkulation.

Was zunächst die chemische Zusammensetzung, den wichtigsten dieser Faktoren, anbelangt, so ist es ja bekannt, dass der Niederschlag eines Metalles verschiedenartig ausfällt, je nachdem es sich um die Lösung eines Nitrats, Sulfats, Chlorids oder anderen Salzes des betreffenden Metalles handelt. Auch kann man durch geeignete Zusätze häufig den Charakter des Niederschlages beeinflussen. So kann man z. B. durch Hinzufügung von Aluminiumsulfat zu Zinksulfat die Qualität des Zinkniederschlages ganz bedeutend verbessern. Eine ähnliche Wirkung lässt sich durch Hinzufügung einer ganz kleinen Menge Gelatine zu einer Nickelplattierungslösung erreichen. Allerdings giebt es bisher nur wenige Leitprinzipien, nach denen man sich bei der Wahl dieses Zusatzes richten konnte. Es scheint auch alles darauf hinzudeuten, dass die Viskosität und Oberflächenspannung der Lösung zu der Güte des Niederschlages in irgend welcher Beziehung steht. Eine interessante Beobachtung hat in dieser Richtung kürzlich C. J. Zimmermann gemacht, der feststellte, dass, je nachdem eine Zinksulfatlösung durch Auflösen von Krystallen von Zinksulfat in Wasser oder aber durch Auflösen von reinem Zink in verdünnter Schwefelsäure bei sonst gleichen Bedingungen hergestellt war, der Zinkniederschlag ganz erheblich verschieden war. Aehnliche Beobachtungen sind auch an Eisensulfatlösung angestellt worden. Auch Kochen und darauffolgendes Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur kann den Charakter des Niederschlags ganz bedeutend beeinflussen.

Die Wirkung der Konzentration, der Temperatur und der Stromdichte ist sorgfältiger untersucht worden als die der chemischen und physikalischen Natur der Lösung. Bei dem Niederschlagen von Metallen ist es nicht nur von Wichtigkeit, dass der Ueberzug fest und gleichförmig ist und dass die Metallteilchen untereinander gut zusammenhängen, auch zwischen diesen Teilchen und den zu überziehenden Metallflächen muss gute Adhäsion stattfinden.

Der Umstand, dass gewisse Metallkombinationen für einander grössere Affinität besitzen als andere, wie dies sich bei der Darstellung von Metalllegierungen zeigt, scheint sich auch in der grösseren oder geringeren Adhäsion des Metallniederschlages an dem damit überzogenen Metall zu äussern. Vielfach begegnet man sogar der Ansicht, dass das feste Haften durch die Bildung einer wirklichen Metalllegierung an der Grenzfläche der beiden Metalle bedingt wird, eine Ansicht, die durch mikroskopische Untersuchung gewisser Niederschläge bekräftigt wird. Jedoch glauben die Verfasser nicht, dass man diese Legierungen als eine allgemeine Erscheinung ansehen dürfe; einmal nämlich sind viele Fälle guten Adhärierens bekannt, wo eine solche sich nicht nachweisen lässt, und ferner werden manche Niederschläge mit der Zeit loser, während das Haften im Gegenteil immer fester werden müsste, wenn wirklich eine Legierung vorläge, die ja immer weiter fortschreiten müsste. Einleuchtender erscheint es, dass die rein physikalische Kohäsion zweier Metallpartikelchen, die miteinander in Berührung kommen, der ausschlaggebende Faktor ist. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, für eine möglichst grosse Kontaktfläche zu sorgen, und so ist es auch zu erklären, dass an rauhen Oberflächen, die doch eine grossere wirksame Fläche darstellen als glatte, ein Metallniederschlag fester haftet als an anderen. Auch die Natur des Elektrolyten spielt hierbei eine wichtige Rolle, da eine an der zu überziehenden Fläche gut adhärierende Lösung natürlich in alle Poren und Spalten eindringt und dort einen Niederschlag bilden kann, während im anderen Falle der Niederschlag dieser Höhlungen überbrückt und daher nicht so gut haften kann. Man muss daher dafür sorgen, dass der Elektrolyt die Metallfläche gut »benetzt«. Die Molekularattraktion zwischen Metall und Lösung kann auch durch Zufügung gewisser löslicher Substanzen erhöht werden. Wenn man z. B. Aluminium in eine Kupferchloridlösung taucht, so ist der so erhaltene Niederschlag von Kupfer sehr wenig adhärierend; nimmt man aber eine alkoholische Lösung derselben Kupferverbindung, so bekommt man einen sehr festen Ueberzug.

Ganz allgemein nimmt die Adhäsion und Glätte von Metallniederschlägen mit der Zeit ab und wird die Oberfläche schliesslich rauh. Auch bilden sich vielfach Gruben oder Furchen, was dadurch vermieden werden kann, dass man die Lösung gehörig unterrührt. Durch die Anwesenheit von isolierenden Teilchen können ferner Durchbohrungen der Metallflächen entstehen; häufig kommt dies von Gasbläschen, die an der Oberfläche frei werden, weswegen man entweder durch Wahl einer geeigneten Lösung oder durch Schütteln und Rühren deren Bildung verhindern muss.

Ein fernerer Uebelstand, dem man häufig begegnet, ist der, dass (wie es besonders beim Abscheiden von Nickel sich fühlbar macht) der Niederschlag sich zusammen krümmt, wenn er eine gewisse Dicke überschritten hat oder wenn das Metall nachträglich erhitzt oder in anderer Weise behandelt wird. So nimmt man ja an, dass ein elektrolytischer Nickelüberzug auf einem Themometergefäss das Glas so stark zu komprimieren imstande ist, dass die Quecksilbersäule in die Höhe steigt. N.—

Schnellgalvanoplastik. (Helios XV, No. 27, 418.)

Das Wesen der Schnellgalvanoplastik besteht in der Verwendung heisser, sehr hoch konzentrierter Bäder, die in ständiger Bewegung erhalten werden. Auf diese Weise ist es möglich,

ohne die feste, krystallinische Beschaffenheit des kathodischen Kupferniederschlages zu schädigen, mit der Stromdichte so hoch zu geben, dass die Herstellung kräftiger Kupferniederschläge, insbesondere für Druckzwecke, in durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ Stunden vollendet ist. Für flache Prägungen dient ein Bad, das in 100 l 34 kg Kupfervitriol und 0,2 kg Schwefelsäure von 66° Bé gelöst enthält. Der Elektrolyt wird durch eine am Boden des Badebehälters angeordnete Bleischlange beständig auf einer Temperatur von 26—28° C. erhalten, durch die Dampf geleitet wird. Da infolge der hohen Stromdichten eine weitere Erhöhung der Temperatur eintritt, was bei Wachsmatrizen nachteilig werden kann, so versieht man die Bleischlange mit einem zweiten Stutzen, durch den nach Bedarf kaltes Wasser eingeführt wird. Die kräftige Bewegung des Elektrolyten erfolgt am gleichmässigsten durch Einblasen von Luft, durch eine kleine Luftpumpe oder einen Luftkompressor. Die Stromdichte kann für ein Bad oben angegebener Zusammensetzung unter Einhaltung der genannten Bedingungen bis zu 8 Ampère betragen. Dann wird bei einer Elektrodenentfernung von 6 cm die Badspannung etwa 6 Volt sein. Durchschnittlich wird in diesem Bade mit 6 Ampère auf 1 qdm gearbeitet, wobei der Niederschlag in $1\frac{1}{4}$ bis höchstens $1\frac{3}{4}$ Stunden eine Stärke von 0,18 mm erreicht. Unter Umständen kann es vorteilhaft, ja sogar notwendig sein, die graphitierten Matrizen bei abgestellter Bewegung des Bades und mit etwas geringerer Stromdichte mit Kupfer überwachsen zu lassen, und erst nachdem dies erfolgt ist, die Bewegung des Bades herzustellen und die Stromdichte zu erhöhen. Steile Schriftsätze werden in einem gewöhnlichen Kupferbade mit 3% Schwefelsäure vorverkupfert und dann nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde ins Schnellbad übergehängt. Man ist dann sicher, dass sich im Galvano keine Löcher befinden, und die Fertigstellung des Niederschlages dauert einschliesslich der Vorverkupferung auch nicht länger als höchstens 2 Stunden. Für tiefere Prägungen verwendet man ein Bad, das in 100 l 26 kg Kupfervitriol und 0,8 kg Schwefelsäure von 66° Bé enthält. Es empfiehlt sich, nicht bei niedrigerer Temperatur als 24° C. niederzuschlagen, obwohl bei dieser Konzentration des Elektrolyten die Gefahr des Auskrystallisierens von Kupfervitriol gering ist. Gewöhnlich wird in diesem Bade mit 5 Ampère auf 1 qdm gearbeitet. Die Spannung beträgt dann bei 6 cm Elektrodenentfernung 4,5 Volt. Der Kupferniederschlag erreicht in $2\frac{1}{4}$ Stunden eine Stärke von 0,15 mm, in $2\frac{3}{4}$ Stunden von 0,18 mm. Die Zähigkeit des niedergeschlagenen Kupfers ist sehr gut, die Härte grosser als sonst, weshalb das Galvano einer geringeren Abnutzung unterworfen ist. Um eine Verunreinigung des Elektrolyten durch den Anodenschlamm zu verhindern, empfieht es sich, die Anoden der in Bewegung befindlichen Bäder in einen dichten Stoff, der die unlöslichen Abscheidungen zurückhält, einzunähen. — n.

Schaltungsvorrichtung zur selbstthätigen Verhinderung der Ueberladung von Akkumulatorzellen. (El. Rdsch. 8. 14. 312.)

Die sächsischen Akkumulatorenwerke, Aktiengesellschaft, machen die bekannte Eigenschaft von Aluminiumzellen nutzbar, nur einen solchen elektrischen Strom durchzulassen, dessen Spannung die Voltzahl der Polarisationsbatterie übersteigt. Die Anordnung besteht im wesentlichen darin, dass eine derartige Batterie und ein Elektromagnet in einen zu dem Ladestrome parallelen Stromkreis hintereinander geschaltet sind, und dass der Elektromagnet, wenn er erregt wird, einen Drehkontakt in Drehung versetzt, der beim Beginn der Ueberladung den Ladestrom unterbricht. Die Verbindung der Aluminiumbatterie mit dem automatischen Ausschalter stellt den Kern der Erfindung dar, während es bekannt ist, parallel zu dem Ladestrom eine geladene Hilfsbatterie oder eine Polarisationsbatterie und ein Messinstrument zu schalten, das den Zeitpunkt anzeigt, zu dem die Hilfsbatterie Strom

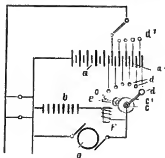


Fig. 125.

durchlässt, also die Ueberladung eintritt. Demnach verlangt dieser Apparat grosse Aufmerksamkeit und persönliche Wartung, damit die Ueberladung rechtzeitig verhindert werde. Bei der schematischen Darstellung in beistehender Figur ist eine Akkumulatorenbatterie a mit Vorschaltzellen a' angenommen, die beim Eintritt der Ueberladung zunächst, eine nach der anderen, durch die von dem Elektromagneten f bewegten Schaltvorrichtungen c, c_1 ausgeschaltet werden. Wird der Hebel c auf den Nullpunkt o gedreht, so erfolgt schliesslich die vollständige Unterbrechung des Ladestromes. Die Aluminiumbatterie und der Elektromagnet f sind hintereinander parallel zu der Akkumulatorenbatterie a geschaltet. Der Elektromagnet f wirkt auf den Anker e, der bei jeder Erregung das Rädchen c und mit diesem den Schleifhebel c' um einen bestimmten Winkel dreht. In dem Drehkreise dieses Hebels c' befinden sich die festen Kontakte d, die mit den Polen der Schaltzellen a' leitend verbunden sind. Bei der in der Figur dargestellten Stellung des den Schleifkontakt tragenden Hebels c' befindet sich der Hebel über dem ersten Kontakt d, der mit der ersten Vorschaltzelle in Verbindung steht. Steigt die

Spannung in der Akkumulatorenbatterie über die durch die Spannung der Aluminiumzellen bestimmte Grenze, so wird der Elektromagnet erregt, setzt den Ankerhebel e in Drehung und dreht auf diese Weise den Kontakthebel c[1] so weit, dass er über den zweiten Kontakt zu liegen kommt, wodurch die erste Vorschaltzelle abgeschaltet wird. Erreicht beim weiteren Laden der Strom wiederum das Maximum der Stromstärke, so wird in derselben Weise die zweite Vorschaltzelle ausgeschaltet u. s. f., bis der Schleifkontakt nach dem Nullkontakt o zu liegen kommt und die ganze Akkumulatorenbatterie ausgeschaltet wird. Kommen die Vorschaltzellen in Wegfall, so wird der Drehkontakt von dem ersten Kontakt d sofort auf den Nullkontakt o gedreht und die ganze Akkumulatorenbatterie ausgeschaltet. —n.

Herstellung von Metallüberzügen auf Metallen mittels Kontakt. André Darlay.

Es ist bekannt, metallische Niederschläge auf metallene Gegenstände unter Anwendung gewisser Bäder, in welchen die Gegenstände im Kontakt mit Zink der Einwirkung des Bades ausgesetzt sind, zu erzeugen. Ferner ist bekannt, an Stelle des Zinkkontaktes einen Aluminium- event. einen Magnesiumkontakt zu verwenden. In dieser Richtung ist aber kein praktisches bezw. industrielles Resultat zu erzielen, weil die bisher im Zusammenhang mit dem Aluminiumkontakt verwendeten Bäder stets einen sauren Charakter besassen. Verwendet man ein solches saures Bad, so wird das Aluminium unter Entstehung eines elektrischen Stromes wohl anfangs angegriffen, und es bildet sich ein metallischer Niederschlag an der Oberfläche der zu überziehenden Gegenstände, diese Wirkung ist aber nur von sehr kurzer Dauer, sodass nach einiger Zeit das Aluminium nicht mehr angegriffen wird, der elektrische Strom aufhört und sich kein Niederschlag mehr bildet. Das sog. Aluminiumkontaktverfahren ist aber dann von Erfolg, wenn an Stelle der sauren Bäder geeignete Bäder von stark alkalischem Charakter verwendet werden, weil bekanntlich das Aluminium und auch das Magnesium sehr leicht von Alkalien unter Bildung von löslichen Aluminaten angegriffen werden. So giebt z. B. eine alkalische Lösung des Pyrophosphates (oder Phosphates) des zu fallenden Metalles in einem Ueberschuss von einem alkalischen Pyrophosphat (oder Phosphat) in Gegenwart von Chlorammonium (oder eines Chloralkalis) sehr günstige Resultate. Um das metallische Pyrophosphat zu erhalten, geht man zweckmässig von dem Chlorür des betreffenden Metalles aus. Dabei fällt das alkalische Phosphat des niederzuschlagenden Metalles aus; wegen des Vorhandenseins des überflüssigen Phosphates jedoch löst sich das gebildete Phosphat des niederzuschlagenden Metalles in dem überschüssigen alkalischen Phosphat wieder auf. Ebenfalls bewährt sich für gewisse Metalle eine alkalische Lösung des Nitrates des niederzuschlagenden Metalles und einer Cyanalkaliverbindung, oder einer alkalischen Lösung eines Doppelcyanürs aus Cyankalium und dem Cyanür des niederzuschlagenden Metalles. Die erwähnten Typen von Bädern lassen sich für die Praxis zweckmässig in folgender Weise zusammenstellen:

Man stellt Lösungen dar, deren Bestandteile aus einem Chlorür des niederzuschlagenden Metalles, aus Chlorammonium und einem grossen Ueberschuss eines alkalischen Phosphates oder Pyrophosphates mit oder ohne Zusatz von Ammoniumcarbonat bestehen. Auch können Lösungen eines Doppelchlorürs aus Chlorammonium und einem Chlorür des niederzuschlagenden Metalles benutzt werden, welchen Lösungen man einen grossen Ueberschuss von alkalischem Phosphat mit oder ohne Zusatz von Ammoniumcarbonat zufügt.

1. Beispiel: Bad zur Vernickelung.

Wasser	25 l
Nickelchlorür	500 g
Chlorammonium	500 g
Natriumpyrophosphat	4 kg
Ammoniumcarbonat	200 g

2. Beispiel: Bad zur Vernickelung.

Wasser	10 l
Nickelammoniumchlorür	500 g
Natriumpyrophosphot	2 kg
Ammoniumcarbonat	300 g

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung thermoelektrischer Säulen aus Schwefelkupfer. — Eugène Hermite und Charles Friend Cooper in Paris. — D. R. P. No. 133903.

Die Kontakte des Schwefelkupfers mit dem gegenpoligen, nicht schwefelbaren Metall, vorzugsweise Messing, werden ohne Anwendung von Lötmitteln durch einen Schwefelungsprozess, dem der Kupferkörper zusammen mit dem gegenpoligen Metallkörper unterzogen wird, auf folgende Weise hergestellt:

Man wickelt um eine Messingstange *h* (Fig. 126) von einem Querschnitt, der dem zu erzeugenden elek-



Fig. 126.

trischen Strom entspricht, einen Draht *g* von Rotkupfer. Den so gebildeten Doppeldraht wickelt man leicht am die beiden Enden einer Rotkupferstange *d* (Fig. 127), ohne dass man einen guten Kontakt herzustellen sucht. Darauf hängt man die umwickelte Kupferstange in einem Tiegel oder Ofen behufs Schwefelung auf. Der Schwefel



Fig. 127.

verbindet sich mit dem auf der Messingstange aufgewickelten Kupferdraht *g* und zu gleicher Zeit mit der Kupferstange *d*, das Ganze schwillt an, und die beiden in Bildung begriffenen Schwefelkupferkörper verbinden sich innig in weichem Zustande und umhüllen die in der Masse unberührt gebliebene Messingstange. Es erfolgt so eine selbstthätige Verlötung des Schwefelkupfers mit dem Messing unter Bildung eines vollständigen und dauerhaften Kontaktes.

Verfahren zur Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. — The Pittsburgh Reduction Company in Pittsburgh. — D. R. P. No. 133909.

Bei der Elektrolyse von Doppelfluoridverbindungen von Aluminium und Natrium oder einem anderen Metall, welches stärker elektropositiv ist als Aluminium, wird das unreine Aluminium in schmelzflüssigem Zustande als Anode verwendet.

Galvanisches Element nach Art des Meidinger-Elements. — Friedrich May in Halle a. S. — D. R. P. No. 134024.

Zwischen dem Kupfervitriolballon *c* einerseits und dem Zink- und Kupferzylinder *d*, *f* andererseits ist ein



Fig. 128.

zweckmässig bis unter Ausflussöffnung des Kupfervitriolballons reichender Trichter *a* aus Glas o. dgl. eingesetzt. Hierdurch soll vermieden werden, dass die Depolarisationsflüssigkeit allmählich in die Erregerflüssigkeit hineindiffundiert und auf der negativen Polelektrode einen Niederschlag des Metalles des Depolarisationssalzes hervorruft.

Elektrischer Ofen mit drehbarer Ofensohle. — The Union Carbide Company in Chicago. — D. R. P. No. 134028.

Die Ofensohle wird durch einen Motor vorwärts und rückwärts gedreht, indem die Richtung des den Motor durchfliessenden Stroms durch einen Schalter gewechselt wird, der durch einen von dem Betriebsstrom des Ofens abgenommenen Teilstrom in Thätigkeit gesetzt wird. Bei genügender Stärke des die Beschickung des Ofens durchfliessenden Betriebsstromes gelangen die diesen der Beschickung zuleitenden Elektroden infolge Vorwärtsdrehung der Ofensohle zu dem noch nicht geschmolzenen Gut; bei ungenügender Stärke des Betriebsstromes dagegen werden die Elektroden infolge Rückwärtsdrehung der Ofensohle zu dem bereits in Schmelzung begriffenen Gut zurückgeführt.

Verfahren zur Herstellung von sehr porösen und steinharten Sammlerplatten. — Dr. Zdzislaw Stanecki in Lemberg. — D. R. P. No. 134175.

Die in bekannter Weise aus einer durch Anrühren von Bleioxyden mit destilliertem Wasser gefertigten Paste hergestellten Elektrodenplatten werden an der Luft so lange getrocknet, bis sich eine dicke, harte Kruste gebildet hat und die Platten einen metallischen Klang geben. Darauf werden sie gehärtet, indem man sie 12—24 Stunden lang in wenig verdünnte Schwefelsäure von dem spezifischen Gewicht 1,53 stellt. Nach der Herausnahme aus der Schwefelsäure werden die Platten wieder an der Luft getrocknet und sodann in bekannter Weise formiert.

Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen. — Wilhelm Henneberg und Hermann Pape in Hamburg. — D. R. P. No. 134244.

Die Metalle werden aus Lösungen, in welchen sie sich in gelöstem oder sich lösendem Zustand befinden, mittelst des elektrischen Stromes auf einer sich drehenden Kathode niedergeschlagen, worauf der Niederschlag durch teilweises Eintauchen der Kathode in Quecksilber ganz oder zum Teil gelöst wird.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Zusammenpressen von fein zerteiltem Blei. — Knickerbocker Trust Company in New-York. — D. R. P. No. 134701.

Die Elektroden werden in bekannter Weise durch Zusammenpressen von fein zerteiltem Blei hergestellt, dessen Bleikörperchen mit keiner Oxydhaut überzogen sind. Der Pressdruck wird jedoch so stark gewählt, dass Bleiplatten von einem nicht unter 10 liegenden spezifischen Gewicht erhalten werden. Das fein zerteilte Blei wird schichtweise in Lagen von nicht mehr als $^1/_8$ mm Stärke aufgetragen und sodann jede Lage einem stets gleichbleibenden Pressdruck unterworfen. Ist die erforderliche Stärke der Platte erreicht, so wird diese zum Schluss nochmals stark zusammengepresst.

ALLGEMEINES.

Bei der Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Zürich sprach Dr. Gg. Erlwein von der Firma Siemens & Halske, A.-G. Berlin, über »Trinkwasserreinigung durch Ozon und Ozonwasserwerke«. Redner verbreitete sich zunächst über die verschiedenen Arten von Wässern, welche überhaupt für Trinkwasserzwecke in Frage kommen können, ferner über die für diese Zwecke zum Teil erforderlichen und gebräuchlichen Reinigungsmethoden, der sich in jüngster Zeit als neueste auch die Ozonisierungsmethode zugesellt hätte. Diese letztere käme hauptsächlich für Oberflächenwasser in Frage, wo sie zum Teil auch als Ersatz resp. Entlastung der Filter verwandt werden könnte.

Redner kam dann auf die chemische Natur des Ozons und die Art seiner Herstellung zu sprechen. Die Herstellung des Ozons für Sterilisationszwecke geschieht in der Weise, dass gewöhnliche atmosphärische Luft der Einwirkung der stillen blauen Entladung ausgesetzt wird, und zwar in Ozonapparaten, in denen der unter Entladung zu setzende Luftraum je nach der Apparatenkonstruktion von parallelen Platten oder konzentrischen Zylindern abgegrenzt wird. Der so erhaltene Ozonluftstrom wird dann in möglichst innige Berührung mit dem zu sterilisierenden Wasser gebracht. Dies geschieht bei dem Siemens'schen System in der Weise, dass der Ozonluftstrom unter mässigem Druck in Türme geleitet wird, in denen über eine ca. 2 Meter hohe Kiesschicht das zu sterilisierende Wasser in feine Verteilung herabrieselt. Hierbei wird ein Teil des Ozons im Wasser gelöst und wirkt so bakterientötend und auch noch in physikalischer und chemischer Beziehung verbessernd auf das Wasser.

Redner ging hierauf dazu über, an der Hand von Zeichnungen und Modellen die Ozonwasserwerke Paderborn und Wiesbaden zu erklären, von welchen namentlich das erstere ein typisches Ozonwerk für Trinkwasserversorgung darstelle, während das Wiesbadener weniger typisch sei, weil es sich hier zunächst nur um Reinigung von Gebrauchswasser handle. Es folgte hierauf eine ausführliche Erklärung der in den Ozonwasserwerken angebrachten automatischen Sicherheitsvorrichtungen gegen Betriebsstörungen, wie solche etwa durch zufälliges Versagen der elektrischen Stromleitung einerseits oder der Ozonluftstromleitung andererseits eintreten könnten. An einem technischen Modell demonstrierte der Vortragende einen Ozonapparat, wie er in der Praxis Verwendung findet, und erläuterte auch die Konstruktion der schon oben erwähnten, bei diesem neuen System als Absorptionsvorrichtung eingeführten Sterilisationstürme. Im Anschluss an diese technischen Ausführungen berichtete der Vortragende an Hand von Tafeln und Tabellen über die bis dahin mit Ozonwasserwerken erzielten bakteriologischen Effekte, wie solche mit sehr günstigen Resultaten durch Versuche mit pathogenen Bakterien (Cholera, Typhus und Ruhr) von Geh. Rat Ohlmüller und Dr. Prall vom Reichsgesundheitsamt und von Prof. Proskauer und Oberstabsarzt Schüder vom Königlichen Institut für Infektionskrankheiten festgelegt wurden. Nach einer kurzen Erläuterung der wirtschaftlichen Seite des neuen Verfahrens schloss Redner seinen Vortrag mit einigen Betrachtungen über die ausländischen Systeme und über die Chancen des Ozonverfahrens in der Wassertechnik.

Das „Ueberkriechen" der Dauerelemente. Das namentlich bei Leclanché-Elementen sich sehr unangenehm bemerkbar machende Uebersteigen der Salmiaklösung wird nach K. Bieske auf sehr einfache Weise beseitigt. Wie er in den »Neuest. Erfind. und Erfahr.« mitteilt, nützt die Bestreichung des Glasrandes mit Fett oder das Aufziehen einer Oelschicht ziemlich wenig, da die Flüssigkeit unter der Fettschicht über den Rand des Glases kriecht. Er hat aber durch jahrelange Beobachtung einer Leclanché-Batterie gefunden, dass das Efflorescieren allein durch zu hohe Konzentration der Salmiaklösung bedingt ist, und stellt darum die Lösung in folgender Art her. In einem Viertel der Menge des für das oder die Elemente erforderlichen Wassers wird bei gewöhnlicher Temperatur so viel Salmiak aufgelöst, als sich nur eben lösen will, d. h. die Lösung wird konzentriert gemacht und dann die anderen drei Viertel des reinen Wassers dazu gemischt. Mit dieser Flüssigkeit, die nach gehöriger Mischung ein spezifisches Gewicht von ungefähr 1,01 zeigt, arbeiten die Elemente genau so gut wie mit der konzentrierten, und ein Ueberkriechen derselben ist in Jahren nicht zu besorgen.

Galvanisierte Wasserleitungsrohre. Auf der 38. Jahresversammlung des mittelrheinischen Gas- und Wasserfachvereins führte Direktor Lempelius-Worms über galvanisierte Wasserleitungen folgendes aus: Die sogenannten galvanisierten Rohre erweisen sich gegen die inneren Angriffe normal zusammengesetzter Wasserleitungswässer als äusserst widerstandsfähig; es muss aber hervorgehoben werden, dass sie doch nicht unter allen Umständen ihre Dienste thun, weil Wässer vorkommen, die besondere Beschaffenheit zeigen (z. B. ausserordentliche Weichheit). Es sind eben die besonderen Verhältnisse in jedem Falle zu prüfen, und dies gilt in noch erhöhtem Masse für die Einwirkungen, denen die Aussenseite der Rohre unterworfen ist. Die elektrischen Einwirkungen werden eine Verstärkung überall dort erfahren, wo elektrische Centralen mit geerdetem Mittelleiter bestehen oder elektrische Strassenbahnen im Betriebe sind; denn wenn die metallische Oberfläche des Rohres freiliegt, werden die elektrischen Ströme sehr geneigt sein, von den ihnen zugewiesenen Wegen abzuirren, um den vorzüglich leitenden Wasserleitungsrohren zu folgen. Es empfiehlt sich deshalb, die Rohre, ebenso wie sonst alle Metallteile der Rohrschellen, Schieber und anderen Armaturen, die in die Erde gebettet werden, namentlich aber die Rohrgewinde, auf das sorgfältigste mit einer, den elektrischen Strom nicht leitenden Isoliermasse zu überziehen, als welche Teer, Pech oder andere gleichartige Substanzen sich bewähren. Mit günstigem Erfolge werden die Rohre in einen hölzernen Kandel gelegt, und dieser dann mit Pech ausgegossen.

Arnstadt. Am 15. Oktober d. J. wird, nachdem die Genehmigung des Fürstl. Ministeriums erteilt ist, hier eine Gewerbe-Akademie ins Leben gerufen werden. Die polytechnische Lehranstalt, welche von 3 Ingenieuren auf eigene Kosten gegründet wird, umfasst folgende Abteilungen: Maschinenbau, Elektrotechnik, Gas- und Wassertechnik und Chemie einschliesslich Elektrochemie und Keramik.

Bunsenbrenner aus Porzellan. Eines der meistgebrauchten Geräte des Chemikers, der Bunsenbrenner, bisher aus Messingrohr mit gusseisernem Fuss gefertigt, hat die Königl. Sächsische Porzellanmanufaktur in Meissen einer Umänderung unterzogen, indem sie ihn aus Porzellan herstellt. Als Vorteil der Porzellanbrenner wird genannt: rasche und bequeme Reinigung und besondere Brauchbarkeit bei Veraschungen, Flammenreaktionen, sowie beim Abdampfen saurer Flüssigkeiten im Abzuge, wobei alle Metallbrenner mehr oder minder leiden. Die Gefahr des Springens des Brennerkopfes ist dabei eine sehr geringe; ausserdem kann das Brennerröhrchen eintretenden Falles sehr leicht und ohne erhebliche Kosten wieder ersetzt werden.

GESCHÄFTLICHES.

Bericht der Aeltesten der Kaufmannschaft zu Berlin über den Stand der elektrotechnischen Industrie im Jahre 1902. Der Jahresbericht der Aeltesten der Kaufmannschaft enthält über den Stand der elektrotechnischen Industrie während des Jahres 1902 u. a. folgendes:

Die Firma Siemens & Halske Aktiengesellschaft berichtet: »Das Gesamtergebnis des vergangenen Jahres

lässt sich in wenige Worte zusammenfassen: Die Beschäftigung unserer Fabriken war, mit dem Maassstab eines mittleren Jahres gemessen, befriedigend, aber die Preislage andauernd gedrückt.

Wir erwähnen, dass 88 städtische Elektrizitätswerke im In- und Auslande von uns teils neu gebaut, teils erweitert wurden, dass die elektrische Kraftübertragung in Berg- und Hüttenwerken eine Zunahme aufweist, dass der Absatz in Messinstrumenten und Glühlampen sich nicht unwesentlich erhöhte, dass in Telegraphie und Telephonie erhebliche Anlagen ausgeführt wurden und dass eine Anzahl von elektrischen Bahnbauten Beschäftigung gab.

Im Innern wurde rastlos an Neukonstruktionen und Verbesserungen gearbeitet, die Gleichstrom- und Wechselstrommotoren aller Grössen wurden verbessert, für Drehstrom- und Wechselstromtransformatoren wurden neue Typen geschaffen, Spezialmotoren weiter durchgebildet und die einankerigen Umformer soweit vervollkommnet, dass sie jetzt den Generatoren und Motoren an Zuverlässigkeit vollständig gleichkommen. Auch wurden neue Maschinentypen mit hoher Tourenzahl zum Anschluss an Dampfturbinen hergestellt. Das Installationsmaterial wurde systematisch neu durchgearbeitet. Auf dem Gebiete der Telephonie wurde die Erfindung des Prof. Papin durchgeführt und der Beweis geliefert, dass lange Telephonleitungen auf die Hälfte des früheren Kupferquerschnittes zurückgeführt werden können. Die Schnellbahnversuche wurden fortgesetzt und führten zu dem wichtigen Ergebnis, dass die Drehstrommotoren der Lokomotiven direkt mit einer Spannung von 10000 Volt betrieben werden können. Die elektrische Steuerung der Luftdruckbremse hat ihre Proben bestanden. An der drahtlosen Telegraphie wurde mit gutem Erfolge weiter gearbeitet. Die Sterilisierung städtischer Leitungswässer mittels des Ozons wurde in die Praxis eingeführt.

Der Bereicherung der technischen Mittel im Innern entspricht nach aussen die Thatsache, dass die Elektrotechnik auch jetzt noch neue Thätigkeitsgebiete erschliessen kann und wird. Selbst der gegenwärtig auf der ganzen Geschäftswelt lastende Druck hat es nicht vermocht, das Bedürfnis nach elektrischer Energie, sei es für Licht-, sei es für Kraftzwecke, wesentlich herabzudrücken; die von uns gebauten Centralen weisen auch in den beiden letzten Jahren andauernd normales Wachstum der Einnahmen auf. Wir glauben, dass der gegenwärtigen schlechten Zeit in absehbarer Frist auch wieder bessere Perioden folgen werden, so wie es in früheren Decennien der Fall war.

Eine Vermehrung der deutschen Ausfuhr muss natürlich zur Besserung mit herangezogen werden. Demgemäss sieht, wie alle deutschen Industrien, so auch die Elektrotechnik den Verhandlungen über Handelsverträge mit Erwartung entgegen. Mit einer Ausnahme wird es bei denselben mehr auf die agrarischen als auf die Industriezölle ankommen; denn die benachbarten Länder, nach welchen die deutsche Industrie hauptsächlich ihre Erzeugnisse ausführt, sind mehr auf die Ausfuhr von Produkten des Ackerbaues als von solchen der Industrie angewiesen, und sie antworten mit erhöhten Industriezöllen mehr auf unsere agrarischen als auf unsere industriellen Tarife.

Die eine Ausnahme bilden die Vereinigten Staaten von Amerika, für welche das schon im vorigen Jahresbericht hervorgehobene Missverhältnis zwischen amerikanischen und europäischen Zöllen besteht. Es ist möglich, dass Europa einer Schleudereinfuhr einzelner amerikanischer Massenartikel, ausgesetzt wird; doch glauben wir, dass man auch die Furcht vor dem Wettbewerbe der Vereinigten Staaten nicht übertreiben soll; die besseren deutschen Erzeugnisse dürften im Stande sein, den Kampf auszuhalten, wenn unsere Arbeit durch die von der Elektrotechnik verlangten, an sich nicht hohen Zölle und — nach dem Beispiel der meisten benachbarten Länder — durch Bevorzugung der nationalen Arbeit seitens der nationalen Konsumenten geschützt wird.«

Die Aktiengesellschaft Mix & Genest berichtet: »Die allgemeinen Verhältnisse in unserer Branche haben im Laufe des Berichtsjahres im grossen und ganzen eine Veränderung nicht erfahren. Das Jahr begann mit nicht besonders günstigen Aussichten, da die Ueberproduktion und die allgemein schlechte Geschäftslage noch überall deutlich zu spüren waren. Diese Verhältnisse sind für unsere Branche auch am Schluss dieses Jahres noch massgebend.

Die von uns bearbeiteten Rohstoffe haben im allgemeinen keine Preisänderung erlitten. Die von den Rohstofffabrikanten erhoffte Erhöhung ist durchweg nicht eingetreten, für einige Rohstoffe ist sogar, wenigstens zeitweilig, noch eine Preisherabsetzung vorhanden gewesen. Der Vorteil, welcher hierin für den Käufer der Rohstoffe liegt, wird allerdings mehr als vollständig dadurch paralysiert, dass für die Halbfabrikate und fertigen Erzeugnisse, infolge der grossen Konkurrenz und der Bereitwilligkeit der Fabrikanten unserer Branche, Aufträge selbst zu den billigsten Preisen anzunehmen, nur sehr niedrige Preise erzielt werden. In vielen Fällen, und nicht zum wenigsten bei Angeboten für die Behörden, haben wir die Erfahrung machen müssen, dass der scharfe Konkurrenzkampf Preise herbeigeführt hat, an denen schlechterdings für den Fabrikanten nichts mehr zu verdienen ist.

Die Absatzverhältnisse haben sich für uns in ziemlich normalen Bahnen bewegt. Die staatlichen Behörden haben ihren Bedarf zwar vielfach eingeschränkt; bei der Privatkundschaft herrschte aber nach wie vor für bessere Erzeugnisse eine ziemlich rege Nachfrage, und es ist Aussicht vorhanden, dass dieses Interesse auch wie vor weiter bestehen wird. Diejenigen Fabrikanten unserer Branche, welche auf vollendet gute Erzeugnisse ihr Augenmerk richten, dürften unter der allgemeinen Geschäftsstille verhältnismässig am wenigsten zu leiden haben.

Auch die Arbeiterverhältnisse sind im Laufe des Berichtsjahres unverändert geblieben. Die gezahlten Löhne halten sich auf der gleichen Höhe, wenn auch das Angebot von technisch geschulten Kräften zeitweise sehr bedeutend ist. Die Eigenart unserer Branche, welche auf gut eingearbeitete Kräfte einen besonderen Wert legen muss, bringt es mit sich, dass für gute Arbeit auch die gleichen Löhne bezahlt werden müssen, wie zu den geschäftlich besten Zeiten.

Da es in der Branche allgemein anerkannt werden musste, dass die niedrige Preisstellung eine Folge des Bestrebens der einzelnen Fabrikanten war, Aufträge, wenn auch zu schlechten Preisen, entgegen zu nehmen, so ist von vielen Seiten der Wunsch rege geworden, die Preise durch Bildung von Preiskonventionen auf eine Höhe zu bringen, welche den Fabrikanten wenigstens die Möglichkeit eines normalen Verdienstes lässt. Infolge dessen ist unter einer Reihe deutscher Starkstrom-Apparate-Fabrikanten eine Konvention zu Stande gekommen, welche Minimalpreise festgelegt hat. In der Schwachstrombranche haben sich die gleichen Uebelstände geltend gemacht, und auch hier wäre das Zustandekommen ähnlicher Bestrebungen mit Freude zu begrüssen.

Der ausländische Markt hat wesentliche Schwankungen nicht gezeigt, wenn sich auch in verschiedenen Ländern, so besonders in Oesterreich-Ungarn, das Bestreben bemerkbar macht, die deutschen Erzeugnisse durch Zollschranken immer mehr auszuschliessen.

Der im Laufe des Berichtsjahres mit dem Sitze in Berlin gegründete Verein zur Wahrung gemeinsamer

Wirtschaftsinteressen der deutschen Elektrotechnik hat es sich zur besonderen Aufgabe gestellt, derartige Erscheinungen zu verfolgen und die Massregeln vorzubereiten, welche zur Wahrung der deutschen Interessen dienen können.

Als ein erfreulicher Fortschritt ist es zu begrüssen, dass bei dem neuen Zolltarif die elektrotechnische Branche in ihren einzelnen Zweigen nach Klassen eingeteilt wird und somit eine sachgemässe Behandlung der früher grösstenteils einheitlich behandelten Erzeugnisse herbeigeführt wird.«

Industrielle Tätigkeit in Spanien. Es scheint, als ob das infolge der Abtrennung der Kolonieen in Spanien frei gewordene und jetzt nach Beschäftigung suchende Kapital einen befruchtenden Einfluss auf die Industrie dieses Landes ausgeübt, und die schon so lange brach liegenden Kräfte zu frischer Tätigkeit angespornt hätte. Viele industrielle Werke sind neu erstanden, und nach den uns vorliegenden Berichten hat sich auch die deutsche Industrie an den Lieferungen mit gutem Erfolge beteiligen können.

Vorstehendes Bild stellt den Transport des Rumpfes



Fig. 129. Transport einer 150pferdigen Compound-Locomobile von R. Wolf, Magdeburg-Buckau in Sevilla.

einer 150pferdigen Compound-Lokomobile der Firma R. Wolf, Magdeburg-Buckau zur Betriebsstätte in Sevilla dar; die Maschine ist für ein Elektrisitätswerk bestimmt, in welchen Betrieben die Wolf'schen Lokomobilen infolge ihrer Zuverlässigkeit und ihres ruhigen Ganges bekanntlich eine grosse Verbreitung erlangt haben.

Technische Werke Zehdenick Arthur Heinemann, Zehdenick. Inhaber des neuen Unternehmens ist der Chemiker Herr Arthur Heinemann zu Charlottenburg, Uhlandstr. 30, welcher die gesamte Fabrikanlage nebst Grundstück und Wasserkraft der in Liquidation befindlichen »Watt-Akkumulatoren-Werke Aktiengesellschaft« erworben hat.

Berlin. Minerva, Akkumulatorenfabrik, G. m. b. H. Die Firma ist erloschen.

Hermann Schwartz, Elektrogalvanische Konstanstalt, G. m. b. H., Berlin. Die Gesellschaft ist durch Beschluss vom 21. Juli 1903 aufgelöst. Liquidator ist der Dr. phil. Julius Juttke in Berlin.

Ambroinwerke, G. m. b. H., Berlin-Pankow. Die Ambroinwerke teilen mit, dass es ihnen in neuerer Zeit gelungen ist, ihre funkensicheren Qualitäten F. W. und S. F. W. in Plattenform mit einem gut isolierenden Kern herzustellen, so dass diese Platten für Betriebsspannungen von 500 Volt eine sichere Isolation besitzen. Für diese neuen Qualitäten liegen bereits bedeutende Aufträge von einer grossen Firma des Auslandes vor, welche auf Grund eingehender Versuche im Betriebe erteilt worden sind.

Die Thüringer Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke in Liquid. zu Goritzmühl-Saalfeld a. d. Saale haben ihr ganzes Aktienkapital verloren. Die Unterbilanz dieses in Liquidation befindlichen Unternehmens hat sich von 959400 M. auf 999966 M. erhöht bei einem Aktienkapital von 1 Million Mark.

Kölner Akkumulatoren-Werke, Gottfried Hagen, Kalk bei Köln. Die Akkumulatoren-Werke W. B. Bary, St. Petersburg, die vor ca. 3 Jahren die Herstellung der Akkumolatoren, System Gottfried Hagen, für Russland übernahmen und sich mit diesen in kurzer Zeit auf das Beste einführten, so dass sie bereits für eine Reihe grosser Anlagen und Centralen die Lieferungen erhielten, haben sich mit den Russischen Todorwerken fusioniert, und Herr Bary ist Direktor-Disponent der Gesellschaft geworden. Die Kölner Akkumulatoren-Werke haben sich gegen Zahlung einer entsprechenden Abfindung verpflichtet, mindestens 5 Jahre hindurch

keine stationären Akkumulatoren nach Russland zu liefern oder diesbezügliche Licenzen zu erteilen. Nach Finnland liefern die Kölner Akkumulatoren-Werke nach wie vor direkt.

Das **Technikum Mitweida**, ein unter Staatsaufsicht stehendes, höheres technisches Institut zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren, Technikern und Werkmeistern, zählte im verflossenen 36. Schuljahre 3610 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik ist in den letzten Jahren erheblich erweitert und wird durch die reichhaltigen Sammlungen, Laboratorien, Werkstätten und Maschinenanlagen (Maschinenbau-Laboratorium) etc. sehr wirksam unterstützt. Das Wintersemester beginnt am 13. Oktober, und es finden die Aufnahmen für den am 22. September beginnenden unentgeltlichen Vorunterricht von Anfang September an wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Königreich Sachsen) abgegeben. In den mit der Anstalt verbundenen ca. 3000 qm Grundfläche umfassenden Lehr-Fabrikwerkstätten finden Volontäre zur praktischen Ausbildung Aufnahme. Das Technikum erhielt anlässlich der Sächs.-Thür. Ausstellung zu Leipzig die höchste Auszeichnung, die Königl. Sächs. Staatsmedaille, »für hervorragende Leistungen im technischen Unterrichtswesen«.

BRIEFKASTEN.

Unter dem Titel **„Zur Kritik technischer Veröffentlichungen“** erhalten wir nachstehende Ausführungen von Herrn Dr. Winteler-Darmstadt.

Die ungerechtfertigt absprechende Kritik meines Buches »Die Aluminiumindustrie« in No. 30 der »Zeitschrift für Elektrochemie« veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Man sollte erstens voraussetzen können, dass der Autor eines Aufsatzes, der es unternimmt, einem anderen Autor Flüchtigkeit vorzuwerfen, sich mit dem Inhalt der Arbeit, die er bespricht, vertraut gemacht hat. Im vorliegenden Fall trifft diese Anschauung leider nicht zu, wie ich gleich zeigen werde. Dann darf im allgemeinen vorausgesetzt werden, dass der Kritiker selbst eine grössere Erfahrung besitzt, wie der Kritisierte. Auch diese Voraussetzung trifft hier nicht zu, denn Professor Haber hat selbst noch keinen Aluminiumofen im Grossbetriebsmassstab gesehen. Die Versuche, welche er selbst ausgeführt hat, beschränken sich auf einige hundert Ampère und jeweils wenige Stunden.

In Ermangelung eigener Erfahrung glaubt aber Haber in der »Zeitschrift für Elektrochemie«, um so grösseres Gewicht seinen amerikanischen Reiseerinnerungen beilegen zu dürfen, obwohl er auch dort kaum einen Aluminiumofen gesehen hat.

Der Wert derartiger Grundlagen erscheint mir übrigen recht problematisch, wie folgendes recht lehrreiche Histörchen zeigt.

Ein Herr wünscht sich mit den Einrichtungen eines elektrochemischen Werkes vertraut zu machen und stellt sich in der Fabrik vor. Klipp und klar wird gesagt, dass über den Betrieb keinerlei Angaben gemacht werden (Carbidfabrikation), dass man dagegen gern bereit sei, die maschinelle Einrichtung des Elektrizitätswerkes zu zeigen. Der Besuchende nimmt trotzdem den Führer im Gespräch in ein Kreuzverhör, und dieser, um nicht unhöflich zu erscheinen, beantwortet die Fragen prompt. Nach Verlauf einer halben Stunde hat sich der Herr Professor zum Ueberfluss auch noch zu den im Maschinensaal aufgestellten Mess-Instrumenten zu seiner Zufriedenheit orientiert und dem Führer vorgerechnet, wie die Verhältnisse in der Fabrik ungefähr sein mögen, und verabschiedet sich mit den Worten: »Sehen Sie, ich habe doch mehr erfahren, wie Sie mir sagen wollten.« Im Hinblick auf die Geheimhaltung der Fabrikeinrichtung hatte dieser Führer allerdings seiner Phantasie keinen Zwang angethan, was ich deshalb ziemlich genau weiss, weil der Besucher Professor Haber war und der Führer — meine Wenigkeit, allerdings bis zum letzten Moment unerkannt.

Nun zur Sache. Zu Habers Gunsten will ich annehmen, dass die in seinem amerikanischen Reisebericht niedergelegten Daten nicht unter ähnlichen Umständen erhalten wurden, denn sonst würden sie wohl revisionsbedürftig sein.

Professor Haber macht mir den Vorwurf, die frühere Litteratur nicht sorgsam genug zu behandeln, übersieht aber, dass er selbst nicht genügend orientiert ist; sonst könnte er nicht zur Behauptung kommen, Ch. M. Hall sei der Erfinder des heute allgemein verwendeten Elektrolyten.

Ich entnehme meinem Buche folgendes:

Die heutige Herstellung des Aluminiums beruht auf der Elektrolyse einer Lösung von Thonerde in Kryolith, welche letztere durch den elektrischen Strom im Schmelzflusse erhalten wird. Zur Erreichung einer möglichst tiefen Temperatur und zur Verminderung des spez. Gewichts des Schmelzflusses kann dieser Lösung Kochsalz zugegeben werden.

Wöhler, der 1827 zuerst Aluminium darstellte, reduzierte Aluminiumchlorid unter Verwendung von Kalium. Deville arbeitete in den fünfziger Jahren vorerst auf ähnliche Weise, nahm aber an Stelle von Kalium Natrium, welches billiger zu erhalten war.

Kryolith diente dem Engländer Dr. Percy[1]) erstmals als Ausgangsmaterial zur Aluminiumdarstellung. Er reduzierte das Metall daraus wie Deville. Rose[2]) verwendete dagegen noch im selben Jahr zu diesem Zwecke den elektrischen Strom und mengte dem Kryolith Kochsalz bei:

(Im Jahre 1862 wird im englischen Patent 264 empfohlen, reine Thonerde mit einem starken elektrischen Strom unter Verwendung von Kohlenstoff als Redoktionsmittel zu zersetzen.) **Th. Bell[3]) empfiehlt 1862, die Elektrolyse von Aluminiumchlorid oder Kryolith unter Anwendung einer künstlichen Anodenkohle, welcher Thonerde vor ihrer Fabrikation zugesetzt wird.**

De facto haben wir mit letzterem Vorschlag zum ersten Mal die Elektrolyse von Thonerde in

[1]) Bull. de l'inst. royale. London 1855.
[2]) Poggend. Annal. 1855.
[3]) London Journal of arts.

einer Lösung von Kryolith. Ob die Thonerde in die Schmelze verrührt wird oder ob sie aus der sich abnützenden Anodenkohle in den Kryolith kommt, ist prinzipiell ohne Bedeutung.

Vergeblich bemüht man sich daher, in dem von Charles M. Hall am 9. Juli 1886 angemeldeten U. St. A. Patent 400766 vom 2. April 1889 eine neue Erfindung zu entdecken, welche in folgendem Patentanspruch liegen soll: »The invention relates to the reduction of aluminium from its oxide by dissolving such oxide in a bath containing a fused fluoride salt of aluminium and then reducing the aluminium by passing an electrical current through the bath.«

Viel erörtert ist auch die Frage worden, welche Spannungen notwendig seien, um den heute verwendeten Elektrolyten zu zerlegen. Prof. Haber wirft mir auch hier vor, die Verhältnisse nicht zu kennen, und beruft sich auf die Messungen von Prof. Chandler in Niagara Falls. Die bekannten Angaben über die Badspannung liegen etwa in den Intervallen von 4—10 Volt. Der Unterschied ist recht bedeutend. Prüft man aber diese Angaben nach, so muss gesagt werden, dass alle bei Verwendung ein und desselben Elektrolyten richtig sein können; es fragt sich nur, wie die Messung vorgenommen wurde. Misst man das Potentialgefälle zwischen dem Punkt, wo die Elektrode eintaucht, und dem eisernen Kathodentiegel, so wird man etwa 5 Volt finden[4]). Zu technischen Berechnungen wird man jedoch die Badspannung erhalten, indem man die Maschinenspannung durch die Anzahl Bäder dividiert. Man bekommt so 8—9 Volt, wie ich ebenfalls angegeben habe. Das Plus an Energieverbrauch liegt in den Uebergangswiderständen der Zuleitungsschienen — der Kontakte zwischen Metall und Kohle — und nicht zum wenigsten in den Anodenkohlen selbst. Die aufzuwendenden Spannungen können ausserdem um etwa 2 Volt pro Bad schwanken, je nach der Länge der Anoden, nach der Strombelastung, der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Güte der Kontakte. Alle genannten Faktoren sind im Laufe der Elektrolyse veränderlich. Die Grösse der Bäder ist auf die Spannung ohne Einfluss, wie es Haber vermutet. Die Tiefe der Bäder ist gegeben (S. 78 meines Buches) und so können die Bäder nur in der Längs- oder Breitenrichtung verändert werden, wenn die Stromstärke sich ändert. Die Breite erreicht ihre Grenze durch die Notwendigkeit, die Elektroden genügend überwachen zu können, die Länge ist unbegrenzt. Thatsächlich arbeiten die verschiedenen Fabriken nicht mit ein und derselben Stromstärke, aber mit derselben Spannung.

Wenn Prof. Chandler an den Betriebsöfen der Pittsburg Reduction Co. Messungen vorgenommen hat, welche die untere Grenze von etwa 5 Volt erreichen, so hätte Haber vor ihrer Verwendung zur Kritik erst fragen müssen, wie dieselben ausgeführt wurden.

Zeitgemäss ist durch Haber auch die Erörterung geworden, ob durch Kühlung des eisernen Kathodenbodens und des direkt oder indirekt darauf befindlichen Aluminiums eine Vergrösserung der notwendigen Badspannung die Folge ist. Die Frage ist nach den Versuchen, die der Verfasser ausgeführt hat, zu verneinen und lässt sich leicht erklären. Denn:

Ausser der theoretischen Zersetzungsspannung ist bei der Elektrolyse eine gewisse Ueberspannung von etwa 2,8 Volt nötig. Letztere mit der verwendeten Anzahl Ampère multipliziert und in Kalorien umgerechnet, sollte gleich sein den Ausstrahlungsverlusten des Bades.

Da bei dem hier vorliegenden Elektrolyten der Elektrodenabstand und die Stromdichte durch technische Rücksichten gegeben sind, so ergiebt sich ein Plus von Kalorieen, welche aus dem Bade entfernt werden müssen, um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen.

Die Abfuhr des Wärmeüberschusses kann nur nach oben oder unten geschehen, denn die seitlichen Wände sind mit schlecht leitender erstarrter Schmelze bedeckt. Geschieht sie nach oben, so leiden die Anoden, geschieht sie aber nach unten, so erreicht man im Gegenteil Vorteile. Dieselben bestehen in folgendem:

1. Ueberhitztes Aluminium nimmt aus dem Tiegel leicht Eisen auf. Bei Kühlung des Bodens erhalten wir also eisenfreieres Produkt wie ohne Kühlung;

2. Wir schonen die Anoden vor Verbrennung und haben trotzdem keine höhere Spannung nötig, wie ohne Kühlung, da die überschüssige Wärme sonst nach oben entweichen würde.

3. Die Ausbeute wird am so grösser, je tiefer die Temperatur des Elektrolyten ist.

Eine Erklärung für diese letztere Thatsache wird wohl durch folgende Ueberlegung gegeben. Es bilden sich je nach der Temperatur in einem Aluminiumbad Gleichgewichtszustände zwischen Aluminium und Natrium. Steigt die Temperatur zu hoch, so erfüllt sich das Bad mit Natriumdämpfen; diese werden anodisch oxydiert und erzeugen unter Verminderung der Ausbeute nur wieder schädliche Wärme.

Hätte Haber sich die Mühe genommen, mein Buch sorgfältiger zu lesen, so würde er gefunden haben, dass die Notwendigkeit der Kühlung dort mehrmals Begründung findet (siehe S. 69, 71, 72, 74) und er hätte mir nicht den Vorwurf gemacht, dies nicht gethan zu haben und dass die Kühlung ausserdem ein Nachteil sei.

Ebenso unverständlich ist Haber's Angabe, dass ich Seite 68 Dinge über die Versuche Haber's angebe, die er völlig anders dargestellt habe.

Seite 68 heisst es: »Haber hat neuerdings zu Versuchen im Laboratoriumsmassstab (Zeitschr. f. Elektrochem. 1902. S. 1) Kohlentiegel benutzt. Dieselben bestanden aus ausgehöhlten Kohleblöcken. Worden sie vor dem Gebrauch vollständig getrocknet, so sollen sie während der Elektrolyse gut gehalten haben, trocknete er sie vorher nicht, so trat eine sprengende Wirkung ein. Nach Haber wäre diese also einem Feuchtigkeitsgehalt der Kohle und demnach der Entwickelung von Wasserdämpfen zuzuschreiben.«

Haber schreibt in dem angezogenen Aufsatz:

»Wir haben eine solche Störung beobachtet (Bildung von Rissen im Kohletiegel), als wir einen Tiegel benutzten, ohne ihn vorher über der Gasflamme gründlich zu trocknen. Er riss wegen seines Gehaltes an Feuchtigkeit bei der Elektrolyse klaffend auseinander. Mit getrockneten Kohleblöcken kommt ähnliches äusserst selten vor.«

Letzteres ist die wortgetreue Wiedergabe aus Haber's Aufsatz, und da behauptet dieser Autor noch, ich hätte seine Angaben anders wiedergegeben!! Haber scheint seine eigenen Angaben nicht mehr zu kennen!!

Haber greift weiterhin meine Kostenaufstellung für die Herstellung von Aluminium an. Ich möchte Haber hiermit ersuchen, aus seinen Erfahrungen eine solche zusammenzustellen, welche rationeller ist. Vielleicht erhält er sie auch von seinen amerikanischen Freunden. Er wird manchem damit ein grosses Vergnügen bereiten, ausserdem erwirbt er sich den Dank im nationalökonomischem Interesse.

Dass Kryolith und Fluoraluminium im Bade verdampft, findet sich Seite 74 und 49 meines Buches angegeben, und es ist unverständlich, wie Haber in seiner Kritik schreiben kann; »Auf der anderen Seite ist zu verwundern, dass der Verf. die Verdampfverluste des Bades nirgends erwähnt, obwohl ein einfacher Erhitzungsversuch mit den Bestandteilen lehrt, dass eine ausgiebige Ursache des Fluorverlustes vorliegt.«

Zum Schluss resumiere ich: Eine Kritik sollte sich der ängstlichsten Sorgfalt in den Angaben befleissigen,

[4]) Winteler, Aluminiumindustrie. S. 76.

damit nicht Irrtümer sich ausbreiten, die zeigen, dass der Kritiker den Gegenstand selbst nicht beherrscht. Andererseits anerkenne ich durchaus, dass Haber das Zeug an sich hat, Kritik vorzüglich zu üben, und hoffe, dass er einige Schwächen überwinden wird.

Zu dem Histörchen des Herrn Dr. Winteler habe ich folgendes zu bemerken:

Es ist richtig, dass ich vor einigen Jahren unter Führung von Herrn Dr. Winteler, der seinen Namen nicht nannte, die Kraftzentrale und Wasserwerke des Carbidwerks bei Thusis (Schweiz) besucht habe. Ich befand mich auf einer Ferienreise und hegte lediglich ein akademisches Interesse. Es ist weiter richtig, dass mir Herr Dr. Winteler dabei — und zwar sehr bereitwillig — aus verschiedenen Gebieten der technischen Elektrochemie Angaben machte, welche sich bei nachfolgender Erkundigung als unglaubwürdig erwiesen. Geheimnisse einer Fabrik, deren Existenz mir aus dem Bädeker allein bekannt war, aus einem Führer herauszufragen, den ich nicht kannte, konnte mir naturgemäss überhaupt nicht beifallen.

Die Angabe über den Schluss unserer Unterredung kann ich nicht bestätigen. Herr Dr. Winteler hat vor einigen Jahren in der Zeitschrift für Elektrochemie einige alte Resultate von Lenz in einer Form mitgeteilt, die sie als eigene Beobachtung erscheinen und als solche in das Chemische Centralblatt übergehen liessen. Dies habe ich seinerzeit als ein Versehen aufgefasst und als solches gelegentlich in derselben Zeitschrift berichtigt. Unser Abschied bestand darin, dass ich auf die Namensnennung meines Führers drang. Darauf nannte Herr Dr. Winteler mir seinen Namen mit dem Hinzufügen, dass er mir denselben um jenes Vorkommnisses Willen gerne verschwiegen hätte.

Die Mitteilungen des Herrn Dr. Winteler habe ich niemals benutzt. Die amerikanischen Angaben, die ich über Aluminiumbereitung mitgeteilt habe, entnahm ich den beschworenen Zeugenaussagen, die im Prozesse der Pittsburg Reduction Company gegen die Electric Smelting and Aluminum Company in öffentlicher Gerichtsverhandlung von den Angestellten der erstgenannten Firma abgegeben wurden und mir im Abdruck zugänglich waren. Amerikanische Autoren, die ich angezogen habe, geben in den Hauptpunkten dasselbe an, was ich publiziert habe.

Auf den sachlichen Inhalt der Winteler'schen Ausführungen einzugehen, habe ich keinen Anlass. Wer es der Mühe wert hält, in der Zeitschrift für Elektrochemie nachzuschlagen, wird sich leicht davon überzeugen, dass Herr Winteler, da wo er mich wörtlich zitiert, eine andere Stelle bringt, als die, um welche es sich handelt, und dass er nichts Neues oder Wesentliches sagt, wo er mich zu widerlegen glaubt. Da aber Herr Winteler in seinem Histörchen ausdrücklich betont, dass er mir nicht die Wahrheit gesagt hat und sich dessen rühmt, so habe ich hinzuzufügen, dass ich fürderhin jede Art Diskussion mit ihm ablehne.

F. Haber.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 12 h. C. 11 544. Vorrichtung zur Elektrolyse mit einer zwischen Kathoden- und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle. Hermann Cnénod and Charles Fournier gen. Mongin, Genf.

Kl. 21 b. D. 12 720. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer mit Vorsprüngen versehenen, durchbrochenen Metallplatte besteht. Henry Danzer, Paris.

Kl. 21 b. C. 9795. Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorplatten aus Bleioxydmasse. Dr. Hippolite Celestre und Chevalier Franzesco Gondrand, Mailand.

Kl. 21 d. A. 9 699. Einrichtung zur Verhinderung der Ueberladung von Sammlerbatterien. Adolf Ackermann, Frankfurt a. M.

Kl. 21 b. R. 17 070. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für Primär- und Sekundärelemente unter Verwendung loser Metallstücke. W. Heinrich Roth, Solingen II.

Kl. 21 b. E. 7 950. Polelektrode für Akkumulatoren mit der aktiven Masse beigemischtem Graphit. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A.

Kl. 21 g. R. 18 099. Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlichen Zellen. Ernst Ruhmer, Berlin.

Kl. 48 a. E. 7 863. Zirkulationsvorrichtung für hintereinandergeschaltete elektrolytische Bäder zur Herstellung galvanischer Niederschläge. Paul Ernst Preschlin, Sehladern a. d. Sieg. 11. 9. 1901. Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäss dem Uebereinkommen mit Oesterreich-Ungarn vom 6. 12. 91 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Oesterreich vom 2. 6. 1900 anerkannt.

Kl. 21 b. E. 7 652. Verfahren zur Herstellung von aus Eisen bezw. Eisensauerstoffverbindungen bestehenden Elektroden für elektrische Sammler, Zus. z. Anm. E. 7951. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, New Jersey, V. St. A.

Kl. 21 e. H. 28 919. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Jose Battle y Hernandes, Eduardo Mier y Miura, Luis de la Peña y Braña u. Jose Benito Ortega, Madrid.

Kl. 21 g. E. 8 872. Elektrolytischer Unterbrecher. Elektrotechnisches Laboratorium Aschaffenburg, Spezialfabrik von Röntgen-Apparaten. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21 h. L. 16 221. Verfahren zur Zuführung von Schmelzgut in elektrischen Strahlungsöfen. Trollhättans Elektriska Kraftaktiebolag, Stockholm.

Kl. 40 a. H. 28 162. Amalgamiervorrichtung, bei welcher der goldführende Schlamm in offenen Trögen exzentrisch gelagerte und mit Längsrippen oder Schaufeln versehene amalgamierte Kupfertrommeln treibt und durch an dem Boden der einzelnen Tröge angeordnete Quecksilbermasse amalgamiert wird. John J. Hill, Denver, V. St. A.

Kl. 12 b. E. 8 728. Elektrolytischer Apparat. Francis Edward Elmore, London.

Kl. 21 b. H. 29 952. Taschenbatterie, deren Elemente aus zwei einzelnen, gleichzeitig als Elektrodenträger dienenden Behälterteilen zusammengesetzt sind. Wilh. Heym, Berlin.

Kl. 85a. K. 23 449. Verfahren zum Reinigen und Sterilisieren von Wasser und anderen Flüssigkeiten unter Verwendung von elektrischem Strom und atmosphärischer Luft. Hermann Koschmieder, Charlottenburg.

Erteilungen.

Kl. 21 b. 143 629. Verfahren zur Herstellung von gleichzeitig als Planté- und Faure-Elektroden verwendbaren Sammlerelektroden mit die wirksame Masse bedeckenden durchlässigen Metallhüllen. Dr. Hippolyte Calestre und Chevalier Francesco Gondrand, Mailand.

Kl. 21 b. 143 694. Elektrode für elektrische Sammler. Chaimsonowitz Prosper Elieson und Wladimir de Bohinsky, Paris.

Kl. 21 c. 143 695. Verfahren zur Verhinderung des Verbrennens der metallischen Anschlussstücke von geschlossenenSchmelzsicherungen. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 c. 143 697. Verfahren zur Herstellung von Widerstandselementen aus Drahtspiralen, Voigt & Haeffner Akt.-Ges., Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 21 f. 143 559. Verfahren zur Vermeidung der Russabscheidung beim Präparieren der Kohlefäden für Glühlampen. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 f. 143 560. Verfahren zur Vermeidung der Russabscheidung beim Präparieren der Kohlefäden für Glühlampen. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, Zus. z. Pat. 143 559.

Kl. 48a. 143 575. Verfahren zur Verhütung des Ausblühens und Rostens von galvanisch plattierten Gegenständen. Christian Weber, Berlin.

Kl. 48a. 143 576. Verfahren zur Herstellung innen vernickelter Metallgefässe. C. Steinweg, Lüdenscheid.

Kl. 12 i. 144 109. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten. The National Electrolytic Company, Niagara Falls, V. St. A.

Kl. 21 b. 144 209. Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Masse von Sammlerelektroden bezw. der depolarisierenden Masse von Primärelementen. R. v. Grätzel, Hannover.

Kl. 40a. 144 282. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer und Zink, aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden. Dr. Stanislaw Laszczynski, Miedsianka b. Kielce. Russ.-Polen.

Kl. 21 b. 144 492. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für Bleisammlerelektroden. The Albion Battery Company Limited, London.

Kl. 21 f. 144 617. Verfahren zur Verbindung von Elektrolytglühkörpern mit den metallenen Zuleitungsdrähten. Marshall Wilfred Hanks, Pittsborgh.

Kl. 40a. 144 667. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von metallischem Calcium. Dr. Wilhelm Borchers und Lorenz Stockem, Aachen.

Kl. 48a. 144 548. Vorrichtung zum Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode bei dem galvanischen Plattieren von Blechen. »Columbus« Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 48a. 144 549. Verfahren zur Vorbereitung von Metallgegenständen für die galvanoplastische Wiedergabe in heissen Elektrolyten. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 b. 200 436. Einrichtung zum Halten der Platten an transportablen Akkumulatoren, welche aus Erhöhungen am Deckel des Akkumulators besteht, die bis auf die Akkumulatorplatten reichen. Oswald Klemm, Leipzig.

Kl. 21 b. 200 437. Schutzeinrichtung gegen Verspritzen von Flüssigkeiten an transportablen Akkumulatoren, welche aus einer unter der Einfüllöffnung angebrachten Schutzrinne besteht. Oswald Klemm, Leipzig.

Kl. 12 d. 201 182. Filtrierapparat nach Gebrauchsmuster 175 107 mit den Innenraum nur teilweise ausfüllenden Filtrierelementen und mit über diesem mündendem, mit seitlichen Oeffnungen versehenem Einlaufsrohr. Heinrich Lieberich, Neustadt a. d. Haardt.

Kl. 21 b. 201 776. Nachfüllbares Trockenelement mit hygroskopischem Elektrolytträger und bis auf den Boden reichenden Füllrohren. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 b. 201 890. Trockenelement mit Einfüllöffnung für den Elektrolyten am oberen Boden. Frau Caroline Schmidt, Berlin.

Kl. 21 e. 201 882. Flüssigkeitswiderstand mit konischem, die Elektroden kurzschliessendem Tauchkörper. Elektrizitäts-Aktien-Ges. vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Kl. 21 f. 201 854. Schwachstrombatterie, bei welcher der die Glühlampe des Beleuchtungskörpers durchfliessende Strom auf zwei oder mehrere Reihen von hintereinandergeschalteten Elementen verteilt wird. Heinrich Meyer, Charlottenburg.

Kl. 21 h. 201 766. Elektrischer Schmelzofen mit ringförmigem Widerstand, welcher in einer Rinne auf Rosten liegt und von einer Koksfüllung umschlossen wird. Christian Diesler, Koblenz.

Kl. 21 b. 202 144. Akkumulatorgehäuse aus Pappe, Holz oder dergleichen mit innerer Isolierschicht. Max Günther, Berlin.

Kl. 21 b. 202 158. Trockenfüllelement mit einem bis nahe an den Gefässboden reichenden Füllrohr und einem nur wenig in das Gefäss ragenden Luftentweichungsrohr, beide in der inneren Kohle gelagert und mit einem aufsaugfähigen Stoff umgeben. C. A. Krüger, Pankow b. Berlin.

Kl. 21 b. 202 593. Luftdicht schliessender Deckel für Elemente, Akkumulatoren, Einmachegläser und dgl., welcher mit einer Gummidichtung versehen ist und mittels eines exzentrisch wirkenden Hebelbügelverschlusses auf das Gefäss gepresst wird. Heinrich Dahmen, Friesheim, Rhld.

Kl. 21 b. 202 637. Kastenartig gestaltete, die Füllmasse einschliessende Bleiplatte für Akkumulatoren. Georg Rapp, Kahla.

Kl. 21 b. 203 256. Trockenelement mit aus einem Stück ohne Naht gezogenem Zinkzylinder, der mit einer Längsrinne versehen ist. Frau Luise Kumme, Berlin.

Kl. 21 b. 203 319. Mit Erregerflüssigkeit am oberen Ende füllbares Trockenelement oder Trockenbatterie mit Füllöffnung, Luftaustrittsrohr und zwischen den beiden Elektroden angeordneter Asbestlage zum Aufsaugen resp. Sammeln der später erst aufzufüllenden Erregerflüssigkeit. Paul Brandt, Schöneberg b. Berlin.

Kl. 21 b. 203 566. Thermoelektrische Säule, bestehend aus einem von einem Mantel umschlossenen und aus Metallplatten oder Ringen der thermoelektrischen Spannungsreihe zusammengesetzten Rippenrohr mit die Lötstellen bildenden Innen- und Aussenrippen. Anton Kreidler, Stuttgart.

Kl. 21 b. 203 672. Elektrodenplatte für elektrische Akkumulatoren, welche aus zwei Reihen von sich kreuzenden Drähten gebildet ist. Alexis Cance, Paris.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 7. Oktober 1903.

ÜBER DIE BESTANDTEILE DER SILICIUMHALTIGEN PRODUKTE DER ELEKTROMETALLURGIE.

Von *M. P. Lebeau.**)

Die ersten Resultate, welche ich bei Gelegenheit des Studiums der Eisen-Siliciumverbindungen erhalten habe, waren bereits der Gegenstand einer Mitteilung auf dem IV. Internationalen Kongress für angewandte Chemie im Jahre 1900. Schmilzt man ein Gemisch von Kupfersilicid und Eisensilicid, so gelingt es, das Eisensilicid von der Formel Si Fe in reinem krystallisiertem Zustande zu erhalten; ändert man die Menge der Einzelbestandteile des ursprünglichen Gemisches: Kupfer, Silicium und Eisen, so entsteht das Silicid Si Fe in Form einzelner Krystalle, wie bereits Hahn angegeben und später Moissan eingehend nachgewiesen und beschrieben hat. Derselbe Prozess führt auch zur Darstellung eines neuen Silicides, des Kobaltsilicides Si Co. — Endlich führt das Studium des Ferrosiliciums, welches 10—30 % Silicium enthalt, zu dem Ergebnis, dass man als die einzigen und bestimmt charakterisierbaren Bestandteile dieser Produkte die Silicide Si Fe und $Si\ Fe_2$ annehmen darf.

Im weiteren Verfolg dieser Untersuchungen ist es inzwischen gelungen, das Silicid des Eisens von der Formel $Si_2\ Fe$ in vollkommen krystallisiertem Zustand zu erhalten, eine Verbindung, die bereits de Chalmot angeführt hat, deren Existenz jedoch in Zweifel gezogen worden war. Zum Zwecke, diese Bildungsweise der Metallsilicide weiter auszugestalten, wurde die Wirkung einer sehr grossen Anzahl von Metallen auf Kupfersilicide studiert. Eine Anzahl dieser, wie das Silber, das Zink, das Zinn, das Aluminium zeigen eine solche Affinität zum Kupfer, dass sie mit ihm Legierungen bilden. Hierbei wird das Silicium in Freiheit gesetzt und findet sich dann krystallisiert in der erstarrten und abgekühlten Masse. Im Gegensatze hierzu reagieren andere Metalle auf das geschmolzene Kupfersilicid, indem sie sich mit dem Silicium zu einem bestimmten Silicid verbinden oder indem sie gleichzeitig Verbindungen sowohl mit dem Silicium wie mit dem Kupfer ergeben. Wenn man das Mischungsverhältnis einer solchen dreifachen Vereinigung aus Kupfer, Silicium und einem derartigen Metalle ändert und wenn man zugleich das Gewichtsverhältnis dieses Metalles zu dem des Kupfers konstant lässt, während man die Gewichtsmengen des Siliciums ändert, so vermag man eine Reihe chemischer Systeme zu erzeugen, in welchen, abgesehen

*) Autoreferat nach einem Vortrage auf dem V. Intern. Kongress für angewandte Chemie zu Berlin.

von den möglichen Verbindungen des Kupfers und des erwähnten Metalles eine oder mehrere bestimmte Silicide zu existieren vermögen.

Die vollständige Kenntnis der verschiedenen Bestandteile solcher Gleichgewichte kann nur dadurch erhalten werden, dass man gleichzeitig die Entstehungsprozesse auf chemischem, mechanischem und metallographischem Wege verfolgt. Beschränkt man sich im Gegensatze hierzu auf das Studium der nach dem Erstarren noch vorhandenen Metallsilicide, so ist das Problem viel leichter zu lösen. Diese Verbindungen sind nämlich fast immer durch die gewöhnlichen Aufschlussreagentien wenig angreifbar. Salpetersäure z. B., welche Kupfer und die meisten seiner Legierungen sehr leicht löst, ist fast ohne jede Einwirkung auf eine grosse Zahl der Silicide, welche man aus dem letzteren darzustellen vermag.

Wenn man eine Serie metallischer Schmelzproben darstellt, welche bestimmte Gewichtsmengen der Elemente Kupfer, Silicium und eines zweiten Metalles enthalten, so kann man daraus mit Hilfe geeigneter Reagentien sehr leicht Rückstände isolieren, welche eines oder mehrere Silicide enthalten. Die so erhaltenen Produkte sind fast durchweg gut krystallisiert.

Durch Analyse und mikroskopische Untersuchungen ist es leicht, ihre wahre Natur zu bestimmen und durch Verfolgung der Bildungsbedingungen gelingt es, die Umstände festzustellen, unter denen man ein bestimmtes Silicid erhält.

Durch Anwendung dieser Methode auf das Studium der Silicide im System der Metalle der Eisengruppe habe ich die bestimmten nachfolgenden Verbindungen erhalten:

$SiFe_2$	$SiCo_2$	$SiMn_2$	$SiCr_3$
$SiFe$	$SiCo$	$SiMn$	$SiCr_2$
Si_2Fe	Si_2Co	Si_2Mn	Si_2Cr_3
			Si_2Cr

Die Silicide des Chroms sind zusammen mit Herrn Figueras studiert worden. Die Nickelverbindungen, welche den Siliciden des Eisens, des Kobalts und des Mangans zu korrespondieren scheinen, konnten bis jetzt noch nicht im Zustand der Reinheit erhalten werden, da sie im Angriffe der Reagentien zu wenig Widerstand entgegensetzen.

Ausserdem wurde eine gewisse Anzahl von industriellen Siliciumprodukten untersucht, wie Ferrosilicium und Mangansilicium, in welchen als ausgesprochene Bestandteile diese verschiedenen Silicide erkannt wurden. Endlich hat die Prüfung der geschmolzenen Silicide dazu geführt, anzunehmen, dass das Silicium darin im Zustande des Eisensilicids von der Formel $SiFe_2$ enthalten ist.

ÜBER EIN NEUES AUSGANGSMATERIAL (CALCIUMCYANAMID) ZUR HERSTELLUNG VON ALKALICYANIDEN[1].

Von *Dr. Gg. Erlwein.*

Die Bestrebungen, Cyan und Cyanverbindungen unter Benutzung des Luftstickstoffs und Heranziehung der verschiedenartigsten Verbindungen und Reaktionsgemische herzustellen, sind schon so alt wie die Technik des Cyankaliums und des Blutlaugensalzes, doch haben die in der Litteratur in grosser Anzahl vorhandenen Vorschläge, von denen hauptsächlich diejenigen von Lewis Thomson, Fownes und Young, Bunsen und Playfair, Possaz und Boissière, sowie von Marguerite und Sourdeval und die daran sich anschliessenden Arbeiten von Mond genannt seien, eine technische Bedeutung nicht erreicht. Erst als es den vereinten Arbeiten der Chemiker und Elektrotechniker gelungen war, den von Moissan und Willson vorgezeichneten Weg zur Erzeugung von Carbiden der alkalischen Erden zu einem technischen zu gestalten und daran gedacht werden konnte, die Carbide als Ausgangsmaterial für die Cyanbildung zu verwenden, entstanden technische Methoden, welche die Verwertung des Luftstickstoffs für Cyankaliumherstellung ermöglichten und die wegen des dabei als Zwischenprodukt entstehenden Cyanamids als Cyanamidmethoden bezeichnet werden können. Zu diesen Cyanamidmethoden, die in ihrer weiteren Ausbildung das Carbid als Ausgangsmaterial entbehrlich machten, gehören

[1]) Vortrag, gehalten in Sektion II des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903.

die Methoden der Cyanidgesellschaft, über die ich zu referieren habe.

Den Ausgangspunkt zu den von der Cyanidgesellschaft ausgearbeiteten technischen Verfahren bilden die in weiteren Fachkreisen bekannt gewordenen Patente der Herren Dr. Frank & Caro[1]), in deren Mittelpunkt die von den Genannten gefundene und studierte Thatsache steht, dass die Carbide der alkalischen Erden mit Stickstoff Verbindungen geben, die durch weiteres Umschmelzen mit geeigneten Flussmitteln in die entsprechenden Alkalicyanide übergeführt werden können.

Die auf Initiative von Siemens & Halske mit der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und Dr. Frank gegründete Cyanidgesellschaft, die mit den Dr. Frank'schen Patenten auch ein von ihm in den Fabrikräumen der Dynamit-Gesellschaft-Hamburg im Versuchsbetriebe vorbereitetes Blutlaugensalz, bezw. Cyankaliumverfahren übernahm, stellte es sich zur Aufgabe, dasselbe nachzuprüfen und technisch in einer in den Räumen der Scheideanstalt errichteten Versuchsanlage weiter auszubilden.

Bei diesem im Kleinen ausprobierten Blutlaugensalzverfahren war der technische Gang der, dass das sehr reaktionsfähige, fein gemahlene Baryumcarbid in hermetisch geschlossenen glühenden Eisenmuffeln der Wirkung des reinen Stickstoffs ausgesetzt und die dadurch erhaltene Stickstoffverbindung durch Umschmelzung mit Soda in die Cyanverbindung des Baryums übergeführt wurde. Durch Lösung der Cyanbaryum-Sodaschmelze in Wasser erfolgte dann unter Rückbildung von kohlensaurem Baryt ($Ba\,CO_3$, Witherit), der nach Trocknung wieder im Kreislauf in den Carbidofen zurückwanderte, die Bildung von Cyannatrium, dessen Lösung im weiteren Operationsgang durch kohlensaures Eisen in Lösungen von gelbem Natronblutlaugensalz umgewandelt wurde. Aus den filtrierten Lösungen des Blutlaugensalzes wurde nach Eindampfen im Vacuum krystallinisches Blutlaugensalz $Na_4\,Fe\,Cy_6 + 10H_2O$ gewonnen. Das durch Umkrystallisieren erhaltene reine Natron-Blutlaugensalz sollte als solches auf den Markt gelangen oder nach bekannten Methoden auf Cyannatrium umgeschmolzen werden.

Das chemisch Interessante bei dem eben charakterisierten Gang der Blutlaugensalzherstellung über Baryum-Carbid ist die von Frank & Caro im Verein mit Dr. Rothe beobachtete Erscheinung, dass bei der Einwirkung von Stickstoff auf das Baryumcarbid ganz gegen Erwarten nur ca. 30% des in Reaktion tretenden Carbids in Baryumcyanid im Sinne der Gleichung $Ba\,C_2 + N_2 = Ba\,(CN)_2$ umgewandelt werden, während aus dem übrigen Carbid unter Kohlenstoffausscheidung der Stickstoffkörper Baryumcyanamid, $Ba\,CN_2\ (+\,C)$ gebildet wird, der erst durch Umschmelzen mit Soda unter Wiedereintritt von Kohle in Cyanbaryum übergeht.

Die technischen Resultate in der Frankfurter Versuchsstation bestätigen die von Frank früher in Hamburg erzielten und von mir im Auftrage der Siemens & Halske A.-G. dort nachgeprüften Werte. Das im Versuchsbetrieb verwandte, fein gemahlene Baryumcarbid, das meist 80% war, nahm im Durchschnitt 90% des theoretisch möglichen Stickstoffs auf und lieferte eine azotierte Masse mit rd. 11% Stickstoff, von dem beim Abzug der beim Umschmelz-, Auflösungs- und Eindampfungsprozess im Durchschnitt 86% in Form von handelsfähigem Cyanidstickstoff gewonnen wurden.

Das Auflösen des Schmelzprodukts der azotierten Baryumcarbidmasse mit Soda, das meist einen 22% KCy entsprechenden Cyanwert aufwies, das Abfiltrieren des zurückgebildeten Baryumkarbonats durch Filterpressen, die Ueberführung der Cyannatriumlösung in gelbe Blutlaugensalzlösung, das Abfiltern, Eindampfen und Krystallisieren der letzteren boten keine wesentlichen technischen Schwierigkeiten, ebenso wie sich auch das erhaltene Natronblutlaugensalz nach den bekannten Methoden, unter Benutzung von Soda oder Na-metallicum, leicht in ein 100% KCy entsprechendes Cyannatrium umschmelzen liess.

Nachdem das Baryumcarbidverfahren in der ursprünglichen Frank'schen und später in einer etwas modifizierten Form eine Zeit lang in Frankfurt durchprobiert war und nach Analogie der Hamburger Vorversuche Ausbeuten entsprechend 75—80% von dem aufgenommenen Stickstoff erzielt worden waren, gelang es der Cyanidgesellschaft einer Anregung des mitarbeitenden Chefchemikers Pfleger folgend, das Baryumcarbid, das bis dahin allein technisch und ökonomisch für azotierbar gehalten wurde, vorteilhaft durch das Calciumcarbid zu ersetzen, dessen Herstellung wesentlich einfacher ist, als die des Baryumcarbids. Mit der Verwendung von Calciumcarbid an Stelle von Baryumcarbid war ein wichtiger weiterer

[1]) D. R. P. No. 88363, D. R. P. No. 92587, D. R. P. No. 95660, D. R. P. No. 108971, D. R. P. No. 116087, D. R. P. No. 116088.

Schritt für die Ausbildung und Entwicklung des Cyanverfahrens der Cyanidgesellschaft gethan, da mit diesem Uebergang durch die Azotierung gleichzeitig Körper resultierten, die sich, wie hier nur angedeutet werden möge, ausser zur Umschmelzung auf Cyankalium bezw. Natrium auch zu Zwecken der Pflanzendüngung als Ersatz des schwefelsauren Ammons oder des Chilesalpeters nach den Versuchen von Prof. Wagner, Darmstadt und Dr. Gerlach, Posen, für geeignet erwiesen haben.

Auch bei der Verwendung von Calciumcarbid als Ausgangsmaterial zeigten grössere Versuchsreihen, dass sich der Stickstoff nicht direkt unter Bildung von Cyanid, sondern von Cyanamid unter Kohlenstoffausscheidung an das Carbid im Sinne von $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$ anlagert.

Entsprechend dem gegenüber Baryumcyanamid in mehreren Punkten abweichenden chemischen und physikalischen Verhalten des Calciumcyanamids erwies sich zur Herstellung von Cyaniden die Ausarbeitung eines anderen Operationsgangs als beim alten Barytverfahren notwendig. Der auch bald gefundene, dem Calciumcyanamid angepasste Operationsgang ist in seinen Hauptzügen charakterisiert durch ein anderes Schmelzmittel, nämlich Kochsalz anstatt Soda, durch Verwendung von Mineralsäure als Austreibemittel für Blausäure, durch Benutzung von Vorlagen von Alkalilaugen als Absorptionsmittel und von Vacuumapparaten zum Eindampfen der Cyannatriumlösung.

Das Calciumcarbid, das als 75—80 %iges Produkt in den Betrieb geht, nimmt bei richtiger Leitung des Azotierungsprozesses, der im Muffelbetrieb mit freiem Feuer ebenso gut wie im elektrischen Wärmestrahlungsofen vor sich geht, zwischen 85 % und 95 % der theoretischen Stickstoffmenge auf und bildet eine mit Kalk und Kohle verunreinigte, schwarz gefärbte Calciumcyanamidmasse mit 20—23,5 % fixierten Stickstoffs, der beim Umschmelzprozess mit 90—95 % zur Cyanidbildung ausgenutzt wird, sodass als erste Cyanschmelze eine Masse mit einem hohen Cyangehalt entsteht. Die weitere Verarbeitung dieser Schmelze zu handelsfähigem Cyannatrium auf wässrigem Wege erwies sich ohne Auftreten grösserer Verluste als technisch unschwer durchführbar.

Um die Mitte des Jahres 1901, wo die Frankfurter Scheideanstalt sich von uns trennte, wurde der Versuchsbetrieb nach Berlin verlegt und unter technischer Führung der Siemens & Halske A.-G. weitergeführt. Es wurden dann bald belangreiche Verbesserungen in der Oekonomie und auch neue Fabrikationsmethoden gefunden.

In erster Linie wurden die Herstellung reinen Stickstoffs und die Stickstoffaufnahme beim Azotieren ökonomisch verbessert.

Sodann wurde die Aufgabe gelöst, das Calciumcyanamid auch mittelst eines neuen direkten Prozesses im elektrischen Widerstandsofen aus Kalk-Kohlegemischen nach: $CaO + 2C + 2N = CaCN_2 + CO$ herzustellen, und zwar billiger als über Carbid. Diesem letzteren Ergebnis wird für die weitere Entwicklung der gesamten Arbeiten der Cyanidgesellschaft eine grosse technische Bedeutung beigemessen, da sich das Cyanamidprodukt, das nach diesem von Siemens & Halske in Vorschlag gebrachten direkten Verfahren entsteht, sowohl für die Cyanidherstellung als auch für die Zwecke der Stickstoffdüngung als gleichwertig mit dem über Calciumcarbid erhaltenen Calciumcyanamid gezeigt hat.

Ferner ergab sich, dass das Amid der Cyanamidsalze, sowohl das durch Azotierung des gewöhnlichen Carbids, wie das mittelst des direkten Verfahrens aus Kalk-Kohle im Widerstandsofen erzielte Ca-Cyanamid, durch einen technisch einfach gestalteten Auslaugungsprozess in Form des krystallinischen Dicyandiamids sich isolieren liess. Dieses feste weisse Dicyandiamid von salmiakähnlichem Aussehen hat sich als Ausgangsmaterial für ein neues technisches Cyankaliumverfahren bewährt, bei dem, unter Umgehung von umständlichen wässrigen Operationen, durch einfache Umschmelzmethoden ein weisses 100 %iges Handelscyannatrium bezw. Cyankalium resultiert.

Das eben skizzierte, auf Grundlage der Martinikenfelder Versuche von der Cyanidgesellschaft ausgearbeitete Verfahren beruht auf der Verwendung von 66 % N haltigem Dicyandiamid, das aus der nach dem direkten Prozess gewonnenen Calciumcyanamidmasse, die meist 12—14 % N hat, erhalten wird. Beim Umschmelzen des Dicyandiamids, das praktisch in geeigneten Apparaten mit Soda vorgenommen wird, wird von dem Stickstoff ein beträchtlicher Prozentsatz in Cyanid übergeführt, während ausserdem noch flüchtiges Ammoniak und als Sublimationsprodukt ein Gemisch von Cyanamiden darunter Melamin (Tricyantriamid) entsteht. Das beim Schmelzprozess entweichende Ammoniak wird in bekannter Weise in Schwefelsäure als schwefelsaures Ammoniak aufgefangen, das sublimierte hochstickstoffhaltige Cyanamidgemisch wird zur weiteren Ausnutzung seines

Stickstoffs zu Cyan wieder in den Schmelzprozess zurückgeführt.

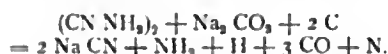
Die Reaktionen, nach denen das Dicyandiamid-Verfahren verläuft, lassen sich, von der aus dem Ofen kommenden schwarzen Cyanamidmasse angefangen, annähernd darstellen durch folgende Formeln:

a) bei der Laugung:



$$2 CaCN_2 + 4 H_2O = 2 Ca(OH)_2 + (CN\,NH_2)_2$$

b) bei der Umschmelzung, bei der mehrere Reaktionen nebeneinanderlaufen z. B.:



$$(CN\,NH_2)_2 + Na_2CO_3 + 2 C = 2 NaCN + NH_3 + H + 3 CO + N.$$

Das im Schmelzprozess entstehende Cyankalium resp. Cyannatrium ist, wie schon oben kurz erwähnt, ein vollständig reines, weisses, krystallinisches Produkt, das ohne irgendwelche weitere Reinigungs-Operationen zu erfordern, den besten Handelsmarken gleichwertig ist. —

Beiläufig sei noch berichtet, dass es der Cyanidgesellschaft im Verlauf ihrer Versuche mit Carbiden (durch Zusammenschmelzen von azotiertem Calciumcarbid und Kochsalz) gelungen ist, zu einem Präparat mit einem Cyankaliwert von 30 % zu gelangen, in dem die Gestehungskosten des Cyankaliums bezw. Cyannatriums äusserst gering sind und das sich nach eingehenden Versuchen von tüchtigen Spezialisten auf dem Gebiete der Goldlaugerei durch Cyankali als sehr brauchbar und äquivalent mit reinem Cyankalium erwiesen hat. Dieses »Cyankaliumsurrogat« genannte Präparat wird daher, in Ländern mit Goldbergbau fabriziert, eine ausgedehnte Verwendung finden können.

Noch eine allgemeine Bemerkung:

Die Cyanamid-Methoden der Cyanidgesellschaft, besonders die zwei zuletzt in ihrem technischen Operationsgang skizzierten Calciumcyanamid- bezw. Dicyandiamid-Methoden zur Gewinnung von Alkalicyaniden, bei welchen die lang erstrebte Verwendung des Luftstickstoffes zur Cyanidbildung technisch realisierbar geworden ist, dürften dazu berufen sein, in der Cyanidtechnik in der nächsten Zeit eine nicht unbedeutende Rolle zu spielen und werden voraussichtlich von den Ländern aus zu einer kommerziellen Entwicklung gelangen, denen billige Wasserkräfte zur Erzeugung der dabei erforderlichen elektrischen Energie zur Verfügung stehen.

An dieser Stelle sei es gestattet, auch noch darauf besonders hinzuweisen, dass die durch die erwähnten Prozesse der Cyanid-Gesellschaft ermöglichte technische billige Darstellung von Cyanamid und seinen Polymeren eine theoretisch und praktisch gleichwichtige Bedeutung für die Synthesen der so wertvollen organischen Harnstoffderivate haben dürfte.

Zum Schluss erwähne ich noch, dass als technische Mitarbeiter der Cyanid-Gesellschaft Berlin ausser dem Gesellschaftsmitglied Dr. A. Frank und mir noch die Herren M. Voigt von der Siemens & Halske, A.-G. und Herr Dr. A. Frank jun. fungieren.

DIE ROLLE DES KOHÄSIONSDRUCKES, DES DOPPLERSCHEN UND DES WEBERSCHEN GRUNDGESETZES IN DER THEORIE DER ELEKTROLYSE.

Von *Rudolf Mewes*, Ingenieur und Physiker. (Schluss.)

II. Ueber die Theorie der Elektrolyse.

Wie aus den Darlegungen in dem ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit hervorgeht, werden bei der Elektrolyse die zwischen den einzelnen Atomen der Elektrolyten wirksamen Kohäsionskräfte durch den Einfluss des elektrischen Stromes überwunden und nicht nur eine Lockerung bezw. Scheidung der Molekül- und Atomgruppen bewirkt, sondern diese Trennung wird in der Weise ausgeführt, dass die beiden Bestandteile des Elektrolyten, wenn man sich auf binäre Verbindungen zur Vermeidung zu verwickelter Vorgänge bei der an sich schon schwierigen theoretischen Behandlung dieses Problemes beschränkt, stets in derselben Weise und Richtung durch die Kraft des elektrischen Stromes voneinander entgegen der chemischen Bindekraft und bei gasförmig sich abscheidenden Elektrolytenteilen auch gegen die Kohäsion der Radikale der einzelnen Radikale untereinander getrennt werden.

Die Grösse der bei der Elektrolyse aufzubrauchenden elektrischen Kraft muss also im Stande sein, nicht nur die Kohäsion der Atome der einzelnen Radikale, sondern auch die chemische Bindekraft der Radikale untereinander zu überwinden. Die Grösse der bei der Elektrolyse erforderlichen Kraft richtet sich, entsprechend den zahlreichen angestellten Versuchen der Elektrochemiker, nach dem Faraday'schen Gesetze der elektrolytischen Aequivalente. Man würde daher ohne weiteres die Grundgleichung der Elektrolyse hinschreiben können, wenn die Grösse des Kohäsionsdruckes der flüssigen Elektrolytenteile, ferner die Grösse der chemischen Bindekraft oder des chemischen Druckes der Atomradikale unter einander und schliesslich auch das Gesetz bekannt wäre, nach welchem die einzelnen Atome der Elektrolyte, welche entsprechend den neueren Anschauungen über die Konstitution der Materie Bewegungen bestimmter Art (Vibrationsschwingungen) um ihr Bewegungszentrum ausführen, sich wechselseitig anziehen.

Nun habe ich die Gesetze der Kohäsion bezw. des Molekulardruckes bereits in der »Physik des Aethers« aus der Sellmeier-schen Absorptionstheorie hergeleitet und nachgewiesen, dass der Cohäsionsdruck der verschiedenen Metalle im flüssigen Zustande im engsten Zusammenhange mit dem Leitungsvermögen derselben für den elektrischen Strom und somit auch mit der brechenden Kraft steht.

Da ich in Heft 4 der »Elektrochemischen Zeitschrift« in einer Tabelle, die aus der brechenden Kraft berechneten Leitungsfähigkeiten mit der beobachteten Oberflächenspannung oder dem Kohäsionsdruck und dem Leitungsvermögen der kohärierenden Flüssigkeiten verglichen habe, so kann ich mich hier auf die Bemerkung beschränken, dass die erhaltenen Zahlenwerte trotz einzelner Abweichungen, welche, da die Versuche von verschiedenen Beobachtern und nicht an völlig gleichmässigen Stoffen angestellt worden sind, erklärlich sind, den behaupteten gesetzmässigen Zusammenhang unschwer erkennen lassen.

Ausserdem kommt hier noch als wesentlich in Betracht, dass durch die in Wiedemann's Annalen enthaltenen Arbeiten von Pies Bohl der experimentelle Nachweis geführt ist, dass die Molekularanziehung ebenso wie die allgemeine Massenanziehung mit dem umgekehrten Quadrate der Entfernung der Moleküle von einander abnimmt, dass also auch für die Kohäsionskraft der Moleküle das von mir aus dem quadratischen Wirkungsgesetze der Aetherschwingungen abgeleitete Zwischenvolumengesetz oder das sogenannte räumliche Kraftbethätigungs - Gesetz der statischen Schwingungen gültig ist.

Es handelt sich aber im vorliegenden Falle darum, zu ermitteln, ob dies Kraftbethätigungsgesetz der Molekularkrafte auch noch für verschiedene Temperaturänderungen gültig ist. Mit anderen Worten heisst dies, ob die von mir an anderer Stelle bereits früher fur verschiedene äussere Drucke bei beliebigem Volumen und beliebiger Temperatur aufgestellte allgemeine Zustandsgleichung der Stoffe

$$(p + z)(v_t - x) = (p_0 + z_0)(v_0 - x)(1 + \alpha)^{T_t - T_0}$$

auch wirklich bei Berücksichtigung des Kohäsionsdruckes und des äusseren Druckes (Gasspannung) für die berechneten und beobachteten Volumina dieselben Zahlenwerte ergiebt. Um dies nachzuweisen, habe ich für Quecksilber entsprechend der obigen Formel aus den in den Landolt'schen Tabellen angegebenen Beobachtungen über Druck, Volumen und Temperatur eines Gramm Quecksilber die Werte von z, d. h. die Kohäsionsdrücke mit steigender Temperatur unter Berücksichtigung des Bohl'schen Gesetzes berechnet und in der letzten Zahlenreihe die erhaltenen Werte zusammengestellt. In dieser Tabelle sind auch zugleich, indem

$$p_0 = 0{,}02 \text{ mm}, \ \alpha = 0{,}00256,$$
$$\log(1 + \alpha) = 0{,}0011 \text{ und } v_0 - x = 0{,}00457,$$
$$x = 0{,}0689831$$

gesetzt wurde, auch die Volumina für die verschiedenen Temperaturen ohne Berücksichtigung der Aenderung des Gesamtdruckes durch Aenderung der Spannung der Quecksilberdämpfe mit steigender Temperatur berechnet worden. Die geringen Abweichungen der so erhaltenen theoretischen Zahlen von den Beobachtungswerten beweisen, mit welcher Genauigkeit das auf den Molekulardruck Rücksicht nehmende allgemeine Zustandsgesetz thatsächlich zutrifft.

Der beobachtete Molekulardruck z ist derjenige eines Gramm Quecksilber in Millimeter Quecksilbersäule; derselbe beträgt für die gewählte Gewichtseinheit 1 g bei 0° 507 mm, ein Wert, welcher mit dem von Dr. Eugen Dühring nach ganz anderer Methode ermittelten Werte durchaus nicht stimmt und auch nicht stimmen kann, da ja Dühring nur einen ganz irreführenden Näherungswert nach einer falschen Methode, deren Darlegung ich hier nicht übergehen kann und zur Klarlegung des gemachten Versehens unten folgen lasse, ermittelt hat. Aus

unten noch näher zu erläuternden Gründen halte ich den von mir gefundenen Wert für den richtigeren, zumal derselbe mit den Beobachtungen durchweg übereinstimmende Rechnungswerte liefert; denn der Kohäsionsdruck kann, wie schon jetzt vorweg bemerkt wird, nicht grösser als die Zug-, Druck-, Biegungs- oder Scheerfestigkeit sein.

Tabelle für Quecksilber.

Spannung mm	Temperatur °C.	Volumen 1 g Quecksilber in ccm beobachtet	Volumen 1 g Quecksilber in ccm berechnet	Ausdehnungskoeffizient	Differenz	Kohäsionsdruck (Zug) z für 1 g mm
0,0200	0	0,0735532	0,0735532	0,00018179	0,0000000	507
0,0268	10	0,0736869	0,0736723	0,00018180	— 0,0000146	493
0,0372	20	0,0738207	0,0737944	0,00018181	— 0,0000263	479
0,0530	30	0,0739544	0,0739198	0,00018183	— 0,0000346	466
0,0767	40	0,0740882	0,0740484	0,00018186	— 0,0000419	454
0,1120	50	0,0742221	0,0741802	0,00018189	— 0,0000407	442
0,1643	60	0,0743561	0,0743154	0,00018193	— 0,0000357	432
0,2410	70	0,0744901	0,0744544	0,00018198	— 0,0000275	421
0,3528	80	0,0746243	0,0745968	0,00018203	— 0,0000057	411
0,5142	90	0,0747586	0,0747429	0,00018209	— 0,0000004	402
0,7455	100	0,0748931	0,0748927	0,00018216	+ 0,0000188	392
1,0734	110	0,0750276	0,0750464	0,00018224	+ 0,0000419	383
1,5341	120	0,0751624	0,0752043	0,00018232	+ 0,0000687	375
2,1752	130	0,0752974	0,0753661	0,00018241	+ 0,0000986	367
3,0592	140	0,0754325	0,0755321	0,00018250	+ 0,00001346	360
4,2664	150	0,0755679	0,0757025	0,00018261	+ 0,00001737	352
5,9002	160	0,0757036	0,0758772	0,00018272	+ 0,00002170	345
8,0912	170	0,0758394	0,0760564	0,00018284	+ 0,00002648	382
11,0000	180	0,0759755	0,0762403	0,00018296	+ 0,00003170	331
14,8400	190	0,0761120	0,0764290	0,00018309	+ 0,00003739	325
19,9000	200	0,0762486	0,0766225	0,00018310	+ 0,00003739	320
242,15	300	0,0776355	0,0787878	—	—	268
797,94	360	0,0784891	0,0804022	—	—	241

Die letzte Zahlenreihe ist aus der allgemeinen Zustandsgleichung

$$(p + z)(v_t - x) = (p_0 + z_0)(v_0 - x)(1 + \alpha)^{T_t - T_0}$$

dadurch erhalten worden, dass man gemäss den Pies-Bohl'schen Versuchen

$$z (v_t - x) = z_0 (v_0 - x)$$

gesetzt und die Gleichung nach z aufgelöst hat. Die so erhaltene Formel lässt ohne weiteres ersehen, dass die Kohäsion mit steigender Temperatur beträchtlich abnimmt, wie ja auch durch das Experiment auf anderem Wege bereits längst festgestellt worden ist, während bei sinkender Temperatur, d. h. also bei erhöhter Wärmeabfuhr, die Kohäsion erheblich zunimmt und bei dem absoluten Nullpunkt ihrem grössten Grenzwerte sich nähert. Als rohes Annäherungsgesetz kann man daher mit Rücksicht auf das verbesserte Zwischenvolumengesetz für die Kohäsion die Beziehung aufstellen, dass die Kohäsion unter gleichen äusseren Drucken der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist. Hierdurch findet die geringe Kohäsionskraft der Gase und Dämpfe sofort ihre Erklärung, insbesondere, wenn man die Schmelz- und Verdampfungswärme, wie es sein muss, ebenfalls in Rechnung zieht.

Untersuchen wir nun, um die vorliegende höchst wichtige Frage möglichst eingehend zu erledigen, wie Dühring die Kohäsionsgesetze und diejenigen des ihm entgegenwirkenden Wärmedruckes behandelt. Wir wollen zunächst gar nicht in Betracht

ziehen, dass Dühring dabei von der nur als Näherungsformel brauchbaren Zustandsgleichung

$$(p + z)(v - x) = p_0 (v_0 - x) T = bnT$$

ausgeht, also garnicht berücksichtigt, dass Spannung und Volumen der Stoffe in geometrischer Reihe mit der Temperatur sich ändern. Sein Gedankengang ist kurz folgender (siehe Seite 91 und 92 »Neue Grundgesetze der rationellen Physik und Chemie«):

»Differenzieren wir unsere statistische Grundgleichung

$$(p + z)(v - x) = bnT$$

zunächst nach t, unter Vernachlässigung der etwaigen kleinen Veränderung des Molekülvolumens x, so erhalten wir

$$(v - x)\,dp = bndt + bTdn,$$

und hieraus

$$bn = (v - x)\frac{dp}{dt} - bT\frac{dn}{dt}$$

Setzt man den so erhaltenen Ausdruck für bn in die rechteSeite der Stammgleichung ein, so ergiebt sich

$$(p + z)(v - x) = (v - x)\,T\frac{dp}{dt} - bT^2\frac{dn}{dt}.$$

Dividieren wir nun auf beiden Seiten der Gleichung mit v — x, so findet sich

$$p + z = T\frac{dp}{dt} - \frac{bT^2}{v - x}\cdot\frac{dn}{dt}.$$

Erwägt man nun, dass das auf der rechten Seite dieser letzteren Gleichung zu subtrahierende Glied in der Regel positiv ausfallen wird, da die Wärme meist auf Auflösung der zusammengesetzten Moleküle, also auf eine Vermehrung der Molekülzahl hinwirken, demzufolge n mit der Temperaturerhöhung zunehmen und folglich der Faktor $\frac{dn}{dt}$ des fraglichen Gliedes positiv sein wird, so gelangt man zunächst zu dem Schluss, dass p + z, also auch z, stets kleiner als $T\frac{dp}{dt}$ sein muss. Es lässt sich also ein Maximum für z angeben, sobald man $\frac{dp}{dt}$ kennt. Letztere Grösse ist sowohl für Flüssigkeiten als für feste Körper leicht berechenbar, sofern man deren kubische Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten kennt, wie wir sogleich sehen werden.

Die Ausdehnung eines Körpers durch Temperaturerhöhung bei konstantem Druck wird durch $v\alpha dt$, seine Kompression durch Druckvermehrung bei konstanter Temperatur durch $v\beta dp$ dargestellt, wobei α den Ausdehnungs-, β den Kompressibilitätskoeffizienten und v das Ausgangsvolumen bezeichnen. Die Volumenänderung dv, welche durch gleichzeitige Temperaturerhöhung dt und Druckvergrösserung dp hervorgebracht wird, ist also gleich $v(\alpha dt - \beta dp)$. Wird aber die Temperatur bei konstantem Volumen erhöht, so muss hierdurch der Druck in dem Masse gesteigert werden, dass sich die Ausdehnung, welche bei konstantem Druck eintreten würde, und die Kompression, welche jene Drucksteigerung hervorbringen würde, einander aufheben. Aus der Gleichung

$$dv = v(\alpha dt - \beta dp) = 0$$

ergiebt sich also für diesen Fall $\frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{\beta}$

Für Quecksilber ist z. B. bei

$$0^0\ \alpha = 0{,}000\,181\,163,\ \beta = 0{,}000\,00\,295,$$

also $\frac{dp}{dt} = 61{,}413$ Atmosphären pro Celsiusgrad. T ist gleich 274, also

$$\frac{Tdp}{dt} = 274 \times 61{,}413 = 16827.$$

Demgemass kann p + z für Quecksilber nicht grösser als 16827 Atmosphären sein, und da p in diesem Falle gleich einer Atmosphäre vorausgesetzt wurde, so ergiebt sich, dass der Kohäsionsdruck in Quecksilber von 0^0 16826 Atmosphären oder etwas weniger beträgt.«

Die vorstehende Deduktion Dührings krankt an der von ihm schon vorher dargelegten Grundanschauung über das Wesen der Kohäsion, welche er für gleichwertig mit der statischen Wärmekraft bei sich ändernder Wärmezu- oder -abfuhr hält. Was der Wärmespannung entgegengesetzt sei, darüber bildete er sich folgende Vorstellung. »Bei den Gasen im Grenzzustande ist es fast nur äusserer Druck; bei Flüssigkeiten und festen Körpern hat aber die Wärmespannung in ihrem Ausdehnungsbestreben ein Zusammenhalten der Moleküle mit sich selbst aufzuwiegen. Dieser Zug nach innen, der immerhin Kohäsion heissen mag, bildet gleichsam die Last, welche vorzuschieben ist, wenn die Ausdehnungswirkungen der Wärme sich betätigen sollen, und er ist auch die Gegenpressung, welche sich steigert, wenn bei gleicherhaltenem Volumen die Erhöhung der Temperatur den statischen Druck entsprechend erhöht. Dagegen spielt der äussere Druck bei den Flüssigkeiten und festen Körpern gemeiniglich nur eine äusserst geringfügige Nebenrolle, von der man vorläufig für die Hauptsache ganz absehen kann, wie man im extremen Gaszustande vom innern Zuge völlig absieht.

Auch ist es das Natürlichste, die Zugkraft zwischen den Molekülen als etwas Selbständiges zu denken, was nur von dem Volumen abhängt, mit der Temperatur aber direkt nichts zu schaffen hat. Uns scheint es sogar ebenso unberechtigt, die Kohäsion unmittelbar als von der Temperatur bestimmt denken zu wollen, als wenn man es sich einfallen liesse, die Schwere als von der Temperatur abhängig zu fingieren.« Nach in der obigen Tabelle enthaltenen Versuchen ist aber die Kohäsion thatsächlich von der Temperatur abhängig; indessen auch nach der Dühring'schen Auffassung, nach welcher die Kohäsion sich mit dem Zwischenvolumen ändert, muss die Kohäsion, da ja das Zwischenvolumen sich mit der Temperatur ändert, ebenfalls von der Temperatur abhängig sein. Wäre dies nicht der Fall, d. h. würde man die Kohäsion nicht als Wirkung der Wärmestrahlen ansehen, so würde dieselbe als eine von allen übrigen Naturkräften wesentlich verschiedene Urkraft gelten müssen und dadurch das sonst in der Naturwissenschaft allüberall gültige Prinzip der Einheit der Naturkräfte umgestossen und in Frage gestellt werden. Dagegen ergiebt sich aus der oben angeführten Formel Dühring's, dass die Kohäsionskraft z mit steigender Temperatur zunimmt, während dieselbe thatsächlich mit wachsender Temperatur kleiner wird. Es ist von ihm ganz übersehen worden, dass die Grösse der Kohäsion lediglich von der abgegebenen Wärmemenge abhängt, welche vom dünnsten Gaszustande bis zur thatsächlich beobachteten Verdichtungsstufe infolge der ausgestrahlten Wärme abgegeben worden ist, dass somit die Kohäsion nur eine besondere Wirkungsform der Wärmestrahlung und durch letztere mechanisch sich vollkommen begreiflich machen lässt, ohne zu einer spezifischen Kohäsionskraft seine Zuflucht nehmen zu müssen.

Dagegen stellt die von Dühring aus der Formel T berechnete Zahl 16827 für den Kohäsionsdruck nichts anderes dar als die Spannung, welche man, die Richtigkeit der benutzten Zustandsgleichung vorausgesetzt, durch Erwärmung des auf den absoluten Nullpunkt abgekühlten Quecksilbers bei dem Anfangsvolumen des Nullpunktes auf T° erhalten würde, also die summirte Gegenspannung des Wärmedruckes gegen den äusseren darauf von den Gefässwandungen ausgeübten Druck, nicht aber die Kohäsionsspannung dar.

Die vorstehenden Grundgesetze gelten jedoch, wie schon nebenbei erwähnt wurde, nur für statische Zustände, nicht aber für dynamische Vorgänge, wie solche bei der Elektrolyse in Frage kommen; für diese muss man vielmehr das dynamische Kraftbethätigungsgesetz, wie solches sich aus der Uebertragung des Doppler'schen Prinzips auf die Arbeitsleistung der Aetherschwingungen der Wärme, des Lichtes und der Elektrizität und der Schwerkraft ableiten lässt. Denn bei der Elektrolyse werden nicht nur die Atome, sondern auch die Moleküle infolge der Absorption der elektrischen Schwingungen des Aethers in Bewegung gesetzt, wodurch das quadratische Wirkungsgesetz in das elektrodynamische Weber'sche Grundgesetz übergehen muss.

Die Ableitung des Weber'schen Gesetzes aus dem Doppler'schen Prinzip, bezw. eine theoretische Begründung dieses Gesetzes, die nach Platner zu finden der Zukunft vorbehalten bleiben soll, ist von mir bereits im Jahre 1892 gerade im Anschluss an die Begründung der Elektrolyse durch die Vibrationstheorie gegeben worden. Ich lasse daher hier die betreffenden Entwickelungen nach der »Physik des Aethers« folgen.

Da die Elektrizität eine Wellenbewegung des Aethers ist, so muss dieselbe natürlich auch ohne Ausnahme nach den Gesetzen der Wellenbewegung sich räumlich den Wirkungsgelegenheiten entsprechend bethätigen. Dieser Forderung muss die Elektrizität auch beim Durchgang durch schlechte, chemisch zusammengesetzte Leiter genügen. Demnach müssen die einzelnen Moleküle der zu elektrolysierenden binären Flüssigkeit in erster Linie sich so aneinander lagern und ordnen, dass diejenige Seite des Moleküls, welche von dem besser leitenden Atom (Radikal) gebildet wird, sich nach der Seite hin richtet, von wo der Strom herkommt, während das schlechter leitende Atomradikal sich nach der andern Seite wenden muss; denn dem Eintreten des Stromes setzt das besser leitende Atom einen geringeren Widerstand entgegen als das schlechter leitende, sodass nach den Gesetzen der Mechanik die elektrischen Schwingungen sämtlicher Atome so ordnen, dass das besser leitende das elektronegative und das andere das elektropositive Radikal wird. Dass die Elektricität thatsächlich eine solche Drehung auszuüben vermag, beweisen die Beobachtungen Root's über die Drehung der in zwei Richtungen verschieden leitenden Krystalle. Die hierüber angestellten Beobachtungen (Wiedemann's Lehre von der Elektrizität im § 74) haben nämlich zu folgender Regel geführt:

»Hiernach würde sich im allgemeinen die Ausbreitung der Elektrizität auf den Krystallen in der Richtung am stärksten ausbilden, welche sich bei längerer elektrischer Influenz axial einstellt, in welcher die optische Elastizität am grössten ist und sich das Licht am langsamsten fortpflanzt.«

Wenden wir dies, um das Verständnis zu erleichtern, auf einen bestimmten Fall an, und zwar wollen wir die Elektrolyse des Wassers dazu wählen, da diese Verbindung, welche aus den beiden für die theoretische Chemie wichtigsten Elementen H und O zusammengesetzt ist, gewissermassen eine typische Bedeutung hat. Nach dem soeben angeführten Gesetz von Root müssen die Sauerstoff- und Wasserstoffteilchen sich so ordnen, dass in sämtlichen Atomgruppen die beiden Wasserstoffatome dem ankommenden Strome abgewandt, jedes Sauerstoffatom aber demselben zugekehrt ist. In zweiter Linie müssen aber die elektrischen Wellen, wie oben bewiesen ist, proportional dem Leitungsvermögen von den Atomradikalen der einzelnen Wassermoleküle absorbiert werden. Die Folge dieser Absorption ist die Erwärmung, also die Verminderung der Kohäsion der Molekule und damit schliesslich die chemische Trennung (Dissociation) der Atomradikale. Da die Trennung der Atome darnach der absorbierten Wellenmenge proportional sein muss, so muss die Zahl der einzelnen, von einander sich loslösenden Atome lediglich von der Wärmemenge abhängen, welche die einzelnen Atome von den durchgehenden Wellen absorbieren. Nun ist aber diese Wärmemenge, wie in der Arbeit in Heft 2 bis 4 der »Elektrochemischen Zeitschrift« einwandsfrei gezeigt worden ist, der brechenden Kraft der Materie direkt proportional. Sollen nun die elektrischen Kräfte oder Schwingungen die alleinige Ursache sein, welche die Trennung des Wassers in seine Radikale H_2 und O bewirkt, so muss, da bei der Elektrolyse des Wassers die beiden Radikale nach den Volumverhältnissen, in denen sie zur Verbindung zusammengetreten sind, auch wieder getrennt werden, die brechende Kraft des Sauerstoffs 0,000544 zu der des Wasserstoffs 0,000278 sich wie 2 : 1 verhalten. Thatsächlich verhält sich die brechende Kraft des O zu derjenigen des H wie 2 : 1. Der mechanisch-physikalische Grund dafür, dass ein Volumen Sauerstoff gerade mit zwei gleich grossen Volumina Wasserstoff verbindet, dass, um mich der chemischen Sprache zu bedienen, Sauerstoff gegen Wasserstoff zweiwertig ist, liegt also darin, dass die brechende Kraft des ersteren gerade doppelt so gross ist, als die des letzteren. Diese für rein statische Vorgänge geltenden Beziehungen sind von mir in »Licht-, Elektricität und X-Strahlen« in dem Kapitel »Das Gesetz der Absorptionsäquivalente« ausführlich erläutert worden, so dass ich darauf hier nicht noch besonders einzugehen brauche, zumal da es sich bei der Elektrolyse nicht um einen statischen, sondern um einen dynamischen Vorgang handelt, bei welchem auch die Eigenschwingungen der körperlichen Moleküle gemäss dem Doppler'schen Prinzip in Rechnung zu bringen sind.

In der That haben die modernen Theoretiker bei der Erklärung der Elektrolyse stets die Eigenbewegung der Ionen berücksichtigt und somit sich auf den Boden der alten Laplace'schen Anschauung gestellt, dass die kleinsten Körperteilchen, die physikalischen Moleküle, ebenso wie die chemischen Atome in ähnlicher Weise, wie sich dies für die Moleküle und Atome des Weltsystems, für die Sonnen und Planeten, beobachten und nachweisen lässt, bestimmte Bahnen periodisch wiederkehrend durchlaufen oder in gesetzmässigen Schwingungen sich bewegen. Hieraus folgt aber ohne weiteres, dass, da die Moleküle und Atome sich nach dem quadratischen Wirkungsgesetze beeinflussen, sofern sie selbst wechselseitig in Ruhe sind, sich dieselben bei der Elektrolyse, durch welche infolge der zugeführten Wellenenergie der Schwingungszustand der Atome verändert wird, auch die Kraftwirkung gemass der geänderten Bewegung sich ändern muss, zumal da ausser der Vibrationsbewegung der Ionen noch eine Eigenbewegung derselben von einer Elektrode zur anderen stattfindet. Das für eine derartige Aenderung der Kraftbethätigung allein in Frage kommende Gesetz ist das aus dem Doppler'schen Prinzip abzuleitende dynamische Kraftbethätigungsgesetz der Materie, das Weber und Gauss durch zahlreiche Versuche unter dem Namen des elektrodynamischen Grundgesetzes erkannt und bekannt gegeben haben, ohne jedoch dessen Zusammenhang mit der Aethertheorie nur zu ahnen.

Da bei der Elektrolyse nicht nur die statische, sondern auch die dynamische Strahlung der Aetherwellen wirksam wird, so mag, um die Grundlagen einer mechanischen Theorie der Elektrolyse nach jeder Richtung hin sicher zu stellen, dieses Problem noch eingehend erörtert werden. Die von einem Körper oder einem Molekül oder Atom ausgestrahlten Wellen, mögen dieselben nun Licht-, Wärme- oder Elektrizitatswellen sein,

breiten sich nach allen Richtungen des Raumes hin aus, d. h. also kugel- oder strahlenförmig. Hieraus folgt ohne weiteres, dass die Intensität der ausgesandten Wellenbewegung mit wachsender Entfernung von dem strahlenden Körper abnehmen muss, und zwar in derselben Weise, wie die mit dem Abstand als Radius beschriebenen Kugeloberflächen wachsen; denn die ursprüngliche Wellenmenge muss sich bei wachsender Entfernung vom Körper wegen der radialen Ausbreitung auf die betreffende Kugeloberfläche gleichmässig verteilen. Nun ist aber die Oberfläche einer Kugel vom Radius r gleich $4r^2\pi$, die Kugeloberflächen sind also dem Quadrate des Radius direkt proportional. Da nun aber die Intensität der Strahlen der Grösse der Oberfläche, auf welche sie sich ausbreiten, umgekehrt proportional ist, so muss demnach die Intensitat der Wellenbewegung dem Quadrate der Entfernung vom strahlenden Punkte umgekehrt proportional sein. In der That beweisen die angestellten Beobachtungen, dass nicht nur die Intensität der Licht- und Wärmestrahlen, sondern auch diejenige der elektrischen Schwingungen dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportional ist. Bei dem Licht benutzt man zur Messung der Intensität das Photometer, bei der Wärme das Thermometer oder die Thermosäule und bei der Elektrizität das Elektroskop oder besser noch die Coulomb'sche Drehwage. Gerade die Versuche Coulomb's mit der Drehwage haben unzweifelhaft bewiesen, dass die Intensität der strahlenden Elektrizität ebenso wie diejenige der Licht- und Wärmewellen mit dem umgekehrten Quadrat der Entfernung abnimmt. Da die Intensität ausserdem noch der wirksamen Elektrizitätsmenge direkt proportional ist, so kann man das räumliche Wirkungsgesetz der statischen Elektrizität also formulieren: »Die Anziehung oder Abstossung elektrisch geladener Körper ist den wirksamen Elektrizitätsmengen direkt dem Quadrate ihrer Entfernung umgekehrt proportional.« Da die Elektrizität eine Kraft ist, so hätte man dies Resultat auch ohne weiteres aus dem Grundgesetze folgern können, dass die funktionelle Beziehung einer Kraft zu ihrer räumlichen Bestätigungsmöglichkeit stets dieselbe sein muss.

Das soeben aus der Wellentheorie für die statische Aetherstrahlung abgeleitete Kraftbethätigungsgesetz gilt jedoch nicht für die hier in Frage kommenden dynamischen oder die strömenden Aetherschwingungen. Für die letzteren gilt vielmehr ganz allgemein das Weber'sche Grundgesetz, welches lautet:

$$W = \frac{e \cdot e^1}{r^2_1}\left\{1 - \alpha\left(\frac{dr}{dt}\right)^2\right\};$$

darin sind e und e^1 die wirksamen elektrischen Massen im Abstande r, welche gegeneinander die Geschwindigkeit $\pm \frac{dr}{dt}$ haben. Nun wird nach dem Doppler'schen Prinzip, das als bekannt vorausgesetzt werden kann, die Zahl der Schwingungen, welche das Ohr oder Auge treffen, durch die Formel $n\left(1 \pm \frac{s}{c}\right)$ dargestellt, worin s die relative Geschwindigkeit der Ton- oder Lichtquelle, bezw. für die Elektrizität diejenige der Schwingungen in den Leitern oder Elektrolyten und c die Geschwindigkeit der betreffenden Schwingungen in der umgebenden Luft bedeutet.

Die Annahme Weber's, dass in jedem elektrischen Strome gleichzeitig beide Elektrizitäten in gleicher Menge nach entgegengesetzten Richtungen fliessen, ergiebt sich als Folgerung aus dem Umstande, dass die elektrischen Schwingungen infolge der radialen Ausbreitung und der totalen Reflexion an der Innenseite der Leiterfläche nach der positiven und negativen Stromrichtung hin den Draht durchlaufen und daher, soweit sie nicht infolge der Totalreflexion im Leiter verbleiben müssen, nach beiden Richtungen hin ausstrahlen. Ist nun die Geschwindigkeit der elektrischen Strahlen im ersten Leiter u und im zweiten u^1, so sind die relativen Geschwindigkeiten, mit welchen die elektrischen Schwingungen einander entfliehen oder aufeinander zueilen:

1. von $+e$ und $+e^1$: $u - u^1$
2. „ $-e$ „ $-e^1$: $-(u - u^1)$
3. „ $+e$ „ $-e^1$: $u + u^1$
4. „ $-e$ „ $+e^1$: $-(u + u^1)$.

Während einer Sekunde wird also, wenn im ersten Leiter n, im zweiten n^1 Schwingungen in der Sekunde stattfinden, nach dem Doppler'schen Prinzip eine in der positiven Stromrichtung sich fortpflanzende Welle des zweiten Leiters sich mit

$$n\left\{1 + \frac{u - u^1}{c}\right\}$$

Wellen des ersten und umgekehrt gleichzeitig eine in der positiven Richtung sich fortpflanzende Welle des ersten Leiters sich mit

$$n_1\left\{1 + \frac{u - u^1}{c}\right\}$$

Wellen des zweiten zusammensetzen, so dass bei der relativen Geschwindigkeit $+(u - u^1)$ infolge der Wechselseitigkeit der Strahlung

die Gesamtzahl der von den Stromelementen ds und ds^1 einander zugesandten Wellen dem Produkt

$$nn_1 \left(1 + \frac{u - u^1}{c}\right)^2$$

und dem der strahlenden Flächen ds und ds^1 proportional, also gleich

$$ds\, ds^1 \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u - u^1}{c}\right)^2$$

Ganz entsprechend erhält man für die Gesamtzahl der Schwingungen bei der relativen Geschwindigkeit

$$-(u - u^1) : ds\, ds^1 \cdot nn_1 \left(1 - \frac{u - u^1}{c}\right)^2$$

$$u + u^1 : ds\, ds^1 \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

$$-(u + u^1) : ds\, ds^1 \cdot nn_1 \left(1 - \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

Nach den Versuchen von Crookes, Neesen, Pringsheim u. a. ist aber die anziehende oder abstossende Wirkung der Aetherschwingungen der Zahl der ausgesandten Schwingungen direkt und wegen der Intensitätabnahme dem Quadrate der Entfernung der ausstrahlenden Körper umgekehrt proportional, und folglich erhält man für die mechanische Wirkung der Wellen in den angeführten vier Sonderfällen

$$1.\quad \frac{ds\, ds^1}{r^2} \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u - u^1}{c}\right)^2$$

$$2.\quad \frac{ds\, ds^1}{r^2} \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

$$3.\quad -\frac{ds\, ds^1}{r^2} \cdot nn_1 \left(1 + \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

$$4.\quad -\frac{ds\, ds^1}{r^2} \cdot nn_1 \left(1 - \frac{u + u^1}{c}\right)^2$$

Die algebraische Summe aller dieser vier Wechselwirkungen ist dann die Wirkung der beiden Stromelemente aufeinander; diese Summe ist, wie man sich leicht durch Ausquadrierung und Addierung der gleichnamigen Glieder überzeugen kann, gleich

$$\frac{nn_1 \cdot ds\, ds_1}{r^2} \cdot \left(-\frac{8\, uu^1}{c^2}\right)$$

Dieser Ausdruck ist, da sich nach Ampère's Entwickelung das Weber'sche Gesetz auf die Form

$$8\,\alpha \frac{ee^1\, ds\, ds^1}{r^2} \cdot uu^1$$

bringen lässt, mit letzterer Formel, abgesehen vom Vorzeichen, identisch, wenn man $8\,\alpha = \frac{8}{c^2}$, also $\alpha = \frac{1}{c^2}$ setzt.

Das vorstehende Gesetz giebt, da in demselben auch die relative Geschwindigkeit der Ionen Berücksichtigung findet, die Möglichkeit, die Elektrolyse rein mechanisch auf Grund der Sellmeier'schen Emissions- und Absorptionstheorie zu begründen, ohne zu besonderen, mit allen möglichen Eigenschaften begabten Elektronen seine Zuflucht nehmen zu müssen. Durchführung und Prüfung der Theorie an der Hand von Versuchen und Beobachtungen wird einer besonderen Arbeit vorbehalten.

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*, (Fortsetzung.)
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

2. Klasse. — Der Angriffspunkt des Stromes ist eine Flüssigkeit.

Die meisten zur zweiten Gruppe gehörenden Oefen sind auch zu dieser Klasse zu rechnen. Erinnern wir nur an die wichtigsten: die Oefen von Cowles, Readman, Crompton, Héroult, Minet, Borchers, Willson; die in der Karbidindustrie verwandten Oefen; die Oefen von Thomas Parker, De Laval etc. etc.

Bei einer und derselben Operation funktionieren nämlich die meisten Oefen abwechselnd als Apparate der zweiten Gruppe und als zur Klasse 2 der dritten Gruppe gehörende Oefen. Das Gleiche gilt auch von den anderen Oefen derselben Klasse.

Menges'scher Ofen.

Dieser im Jahre 1886 konstruierte Apparat sieht einer Bogenlampe ausserordentlich

ähnlich, deren untere Elektrode am Boden eines leitenden Tiegels befestigt wäre. Die obere Elektrode (Fig. 130) geht durch den Deckel des Tiegels hindurch und wird auf

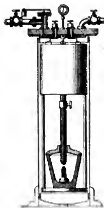


Fig. 130. Ofen Menges 1886.

mechanischem Wege in passender Entfernung von ersterer erhalten.

Derselbe war für das Schmelzen und Reduzieren von Erzen bestimmt.

Kleiner-Fiertz'scher Ofen.

Im Jahre 1886 beschrieben, hatte dieser Ofen im Anfang denselben Zweck zu erfüllen



Fig. 131. Ofen Kleiner Fiertz.

wie der Menges'sche Ofen und war im besondern zum Schmelzen und Reduzieren von Kryolit, zum Darstellen von Aluminium bestimmt.

Die Elektroden tauchen (Fig. 131) in ein mit Kryolit gefülltes Gefäss, das innen mit Bauxit und Thon verkleidet ist.

Sie sind verschiebbar; aber die untere Elektrode ist nur mit der Hand zu bewegen, während die Stellung der oberen Elektrode automatisch mit Hülfe eines Hebels und eines Solenoids reguliert wird.

Rouleaux'scher Ofen (1888).

Dieser Apparat ist von seinem Erfinder als elektrischer Kupolofen angegeben worden. Er besteht aus kreisförmigem Mauerwerk (Fig. 132), das im oberen Teile in drei Abteilungen geteilt ist.



Fig. 132. Ofen Rouleaux (1888).

Diese drei Abteilungen münden in eine gemeinsame Heizkammer aus, in der sich verschiedene Elektrodengruppen befinden. Mit Hülfe brennbarer Zusätze werden die Substanzen, bevor sie in die Wirkungssphäre des elektrischen Bogens gelangen, vorgewärmt.

Rogerson, Statter & Stevenson'scher Ofen.

Die Erfinder nahmen im Jahre 1886 ein Patent auf ein Verfahren, bei dem elektromagnetische Anziehungen und Abstossungen benutzt werden, um den Weg des elektrischen Bogens zu modifizieren (Fig. 133). Die Anziehung oder Abstossung wird vermittelst

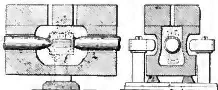


Fig. 133. Ofen Rogerson, Statter & Stevenson (1886).

eines Magneten, Elektromagneten oder eines Solenoids hervorgebracht, das von einem Strom durchflossen wird.

Auf beiden Seiten des Ofens befinden sich die beiden Pole eines Elektromagneten.

Die Polstücke sind verschiebbar, sodass man den Polabstand beliebig verändern kann.

Gérard-Lecuyer'scher Ofen.

Der Erfinder hat mit zwei verschiedenen Typen gearbeitet, nämlich zunächst mit einem besonders auf die Darstellung von Aluminium bezüglichen Ofen, und dann mit einem für die Darstellung von Eisen und Stahl bestimmten.

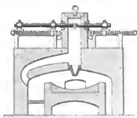


Fig. 134. Ofen Gérard-Lecuyer. 1. Type. (1886.)

Fig. 134 zeigt die erste Form, die im Jahre 1886 geschaffen worden ist und an die Johnson und Pichon'schen Oefen erinnert.

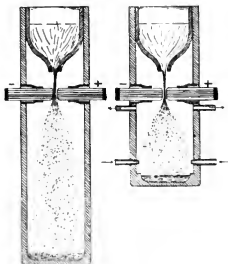


Fig. 135. Ofen Gérard-Lecuyer. 2. Type. (1895.)

Fig. 135 stellt die zweite Form dar, die zur Darstellung von Stahl bestimmt ist.

Das vom Erfinder angegebene Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass man eine minimale Quantitat geschmolzenen Gusseisens in fein pulverisierter Form mit einem beträchtlichen Luftvolumen zusammenbringt, derart, dass die zur Entkarburierung erforderliche teilweise Verbrennung sofort erfolgen kann und dass dieses Gusseisen auf diese Weise in Stahl verwandelt wird, dessen Natur und Reinheit durch Variieren entweder der Feinheit des Metallpulvers oder der Berührungsdauer der Metallteilchen mit der Luft reguliert werden kann.

Das Rohschmelzeisen wird direkt vom Kupolofen in das obere Gefäss gegossen (Fig. 134 u. 135), von wo aus es in glühendem Zustande mit bestimmter Geschwindigkeit durch die beiden Elektroden, zwischen denen der Bogen übergeht, hindurchfliesst.

Stassano'scher Ofen.

Dieser Apparat ist für die Elektrometallurgie des Eisens bestimmt. Er hat etwa das Aussehen eines Kochofens und besteht aus zwei Kegelstumpfen, die an ihrer grossen Grundfläche vereinigt sind (Fig. 136)

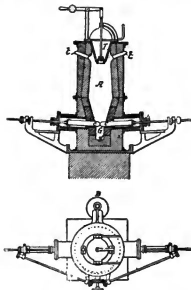


Fig. 136. Ofen Stassano.

und die Kammer darstellen, in der das Erz reduziert und geschmolzen wird. Das Metall sammelt sich im Tiegel *G* an, der mit einem Ausflussloch *f* versehen ist.

Die beiden Elektrodenkohlen *cc* haben 10 cm Durchmesser und 1 m Länge. Ihr Abstand wird mit der Hand nach den Angaben des Ampère- und Voltmeters reguliert. Das Erz wird unter der Einwirkung der

Wärme des Bogens zersetzt. Die zur Erzeugung von 1 Tonne Metall nötige Energie lässt sich auf 3000 PS. abschatzen.

Unter den Oefen von Klasse 2 sind noch hervorzuheben: der Ofen von Dr. Bermbach, der zur Glasfabrikation[1]) benutzt wird; der Nicolai'sche Ofen (Karbid); der Heibling-sche Ofen (Legierungen); der Wolf'sche (Karbid); der Voelker'sche (Glas); der Horry'sche (Karbid); um nur die älteren zu nennen, denn die davon abgeleiteten und seit zwei bis drei Jahren konstruierten Oefen zählen nach Hunderten. In einer augenblicklich vorbereiteten ausgedehnteren Arbeit werden wir uns bemühen, auch diese zu besprechen.

3. Klasse. — Der Angriffspunkt des Stromes ist ein Gas.

Zu dieser Klasse zählt man zwei Apparate, die eigentlich keine Oefen sind, die aber trotzdem zwei interessante Punkte in der Geschichte der Oefen bezeichnen; wir meinen das Berthelot'sche elektrische Ei und den Violle'schen Ofen.

Das Berthelot'sche elektrische Ei.

Im Jahre 1883 führte der französische Gelehrte in einem klassischen Versuch die Synthese des Acetylens aus. Im Mittelpunkt einer Glasglocke geht zwischen den Enden

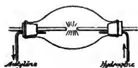


Fig. 137. Berthelot's elektrisches Ei.

zweier Kohlenstäbe ein elektrischer Lichtbogen über; auf der einen Seite der Glocke lässt man einen Wasserstoffstrom ein; dieses Gas verbindet sich bei der Berührung mit dem Lichtbogen, mit der auf hohe Temperatur erhitzten Kohle, um Acetylen C_2H_2 zu bilden, dass nach der anderen Seite der Glocke entweicht.

Violle'scher Ofen (1892).

Dieser Apparat zeigt dieselbe Anordnung wie der Moissan'sche Ofen; er hat seinem Erfinder zur Messung der Temperatur des elektrischen Bogens gedient. Bei seinen Versuchen liess Violle es sich vor allem angelegen sein, die von Luftströmungen herrührenden Fehlerquellen zu vermeiden.

[1]) Diese Zeitschr. — Sept. 1901.

Die wichtige Thatsache, die sich aus den Arbeiten Violle's ergiebt, ist die, dass der Lichtbogen Sitz einer durchaus wohl

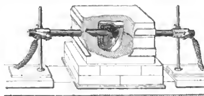


Fig. 138. Violle'scher Ofen.

definierten physikalischen Erscheinung ist, nämlich des Siedens des Kohlenstoffes und dass dieses Sieden bei der Temperatur 3500° erfolgt.

Elektrolytische Methoden.

Die Zahl dieser Methoden ist nicht sehr bedeutend im Vergleich mit den elektrothermischen Verfahren; sie stellen, was das Medium anbelangt, in dem der Strom fliesst, nur eine einzige Gruppe dar; dasselbe ist stets eine Flüssigkeit.

Betriebsbedingungen. — Bei Betrachtung der Elektrolyse durch Schmelzen eines Bades, das in der Hauptsache aus Aluminiumfluorid und Thonerde bestand, haben wir gefunden, dass für gewisse Grenzen nicht überschreitende Stromdichten[15]) die Betriebsformel folgendermassen lautet:

$$E = e + RI,$$

wo E nichts anderes als die Potentialdifferenz an den Elektroden ist, e die elektromotorische Gegenkraft, die eine Funktion der Bildungswärme des Hauptelektrolyten ist, R den Widerstand des Stromes und I die Stromstärke darstellt.

Die Elektrolyse durch Schmelzen erfolgte also in derselben Weise wie die Elektrolyse gelöster Körper, und die Arrhenius'sche Theorie ist auf sie anzuwenden. Wir werden auf diese Frage zurückkommen, wenn wir die Anwendungen des elektrischen Ofens und im besonderen die Elektrometallurgie des Aluminiums behandeln.

In Wirklichkeit bieten die elektrolytischen Methoden auf trockenem Wege hinsichtlich des Ganges der Operation und der Resultate mehr Interesse als hinsichtlich der Apparate selbst, die alle eine gewisse Familienähnlichkeit zeigen, soweit sie überhaupt in der Industrie Verwendung gefunden haben.

[1]) Traité théorique et pratique d'électrochimie, Béranger, Editeur. 1900.

Wir wollen sie hier schnell durchgehen, ohne uns mit einer vollständigen Beschreibung befassen zu können, was wir uns für eine spätere Arbeit vorbehalten. Viele von ihnen sind übrigens im vorliegenden Aufsatz bereits gegeben worden.

Wir wollen sie in drei Klassen teilen, die wir nach der Beziehung zwischen der Dichte des erhaltenen Elements und der des Elektrolyten unterscheiden werden.

1. Klasse. — Das Element, meistens ein Metall, ist spezifisch schwerer als der Elektrolyt.

Zu dieser Klasse gehört die Elektrometallurgie des Aluminiums und des Zinks.

Bekannt sind die bereits beschriebenen Héroult'schen Oefen, sowie die ebenfalls beschriebenen, auf die Elektrometallurgie des Aluminiums angewandten Minet'schen Oefen.

Héroult'scher Ofen (1887).

Die in Fig. 139 dargestellte Ofenform ist eine der ersten von Héroult konstruierten; dieselbe ist für die Elektrometallurgie des Aluminiums[1]) bestimmt.

Der Tiegel *A* wird von aussen erhitzt; derselbe besteht aus Kohle und stellt die Kathode dar; er taucht in einen Graphittiegel *B*, der als Mantel dient. Der Zwischenraum zwischen den beiden Tiegeln ist mit Graphitpulver ausgefüllt. Die Verbindung mit dem negativen Strompole wird vermittelst eines Kohlenstabes *E'* hergestellt, der in eine Tonröhre *D'* hineingepasst ist. Die Kohlenanode *E* wird gleichfalls durch eine

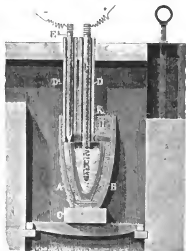


Fig. 139. Ofen Héroult (1887).

Tonröhre *D* geschützt und durch eine im Deckel *G* des Tiegels *A* angebrachte Oeffnung in das Bad eingeführt; der Deckel wird mit einer Schicht Tonerde bedeckt.

(Fortsetzung folgt.)

[1]) Engl. Patent Henderson, No. 7426. 1887.

REFERATE.

Ofen zur Stahlgewinnung. P. L. T. Héroult. (L'industrie électrochimique 1903. VIII, 51.)

Der Verfasser hat sich einen neuen Ofen (Fig. 140) patentieren lassen, der in der Anlage zu La Praz sowie in der in Schweden im Bau befindlichen Anlage zur Verwendung kommen soll. Der Ofen ist ein sogenannter Raffinationsofen, der in grossen Zügen dem Ofen von Slawianoff ähnelt. Er besteht aus einem mit feuerfester Masse ausgekleideten Herde a in den zwei senkrechte Elektroden b, b tauchen. Diese Elektroden sind jedoch paarweise angeordnet zu denken. Die Wirkung wird nicht durch einen Lichtbogen hervorgebracht, sondern sie beruht auf der Elektrisierung des Eisens selbst, das durch den Strom soweit erhitzt wird, dass eine Oxydation des in ihm enthaltenen Kohlenstoffes eintritt. Um diesen Zweck, die Vermeidung der Bildung eine Lichtbogens zu erreichen, werden die Elektroden nur so weit in die über dem geschmolzenen Roheisen befindliche Schlacke eingetaucht, dass zwischen ihrem unteren Ende und dem Eisen noch eine Schlackenschicht sich befindet, deren Widerstand grösser ist als der des Eisens. Der Strom wird dann den Weg des geringeren Widerstandes wählen und von der einen Elektrode durch die Schlackenschicht zum Eisen und durch dieses hindurch durch die Schlackenschicht wieder zu der anderen Elektrode gehen. Um den geschilderten Effekt zu erreichen, ist eine äusserst genaue Regulierung des Elektrodenabstandes vom Eisen nötig. Die Elektroden sind deshalb mit sorgfältig ausgestalteten Regulierungsvorrichtungen k, h, g, i, k, h, g, i versehen. Ausserdem befinden sich an der Anlage Voltmeter m, auf denen durch fortwährende Regulierung die Spannung konstant gehalten werden muss. Jede Veränderung der Spannung muss sofort ausgeglichen werden. Durch das Vermeiden einer Berührung zwischen Eisen und Elektrode sollen Verunreinigungen des ersteren, wie sie durch Aufnahme von Kohlen-

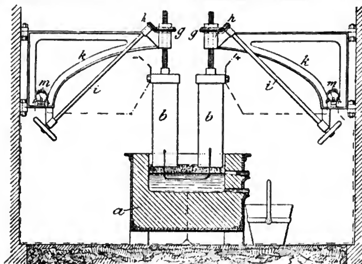


Fig. 140.

stoff aus der Elektrode leicht eintreten können, vermieden und durch die Wahl des Stromweges Ersparnisse an Strom erzielt werden —n.

Die Elektrometallurgie des Zinks. — Falgues. (Revue pratique de l'électricité. 1903. VII. 83.)

Die Elektrometallurgie des Zinkes, die im Jahre 1894 und in den folgenden infolge der Versuche Höpfners sehr aussichtsreich erschien, hat inzwischen den in sie gesetzten Erwartungen nicht entsprochen und die alten Methoden der Zinkmetallurgie, die auf einem Destillationsverfahren aus Retorten beruhen, sind fast überall noch im Gange. Der Verfasser hat nun ein Verfahren ausgearbeitet, das auf elektrothermischen Grundlagen beruht, und bereits technisch im grösseren Massstabe ausgeübt wird. Das Verfahren ähnelt in mancher Beziehung demjenigen der Bereitung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege. In einem elektrischen Ofen von der Form der Schachtöfen werden die oxydischen und sulfidischen Erze des Zinks nach Zugabe dosierter Mengen von Zuschlägen geschmolzen und eine Reduktion durch Kohle oder Eisen herbeigeführt. Es entsteht so eine Schlacke, und das freie Metall, das man entweder absticht oder abdestilliert. Die Destillationsmethode empfiehlt sich dann, wenn zugleich der Farbstoff Zinkweiss (ZnO) dargestellt werden soll. In diesem Falle werden die Dämpfe, die bei der Destillation entstehen, angezündet. Der Nutzeffekt soll nach Angabe des Verfassers über 90% betragen, was hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, dass bei der Destillation nur geringe Mengen verloren gehen und vor allem darauf, dass die Schlacke nicht mehr als 1% Zink enthält. Eine besondere Vorbereitung der Erze ist nicht nötig, insbesondere fällt das bisher übliche und notwendige Rösten der Blende weg. Enthalten die Erze Blei oder Silber, so können dieselben ebenfalls gewonnen werden. Was die Rentabilität anbetrifft, so werden bei einem Zinkgehalte der Erze von 40% pro Kilowatttag etwa 5 Kilogramm Zink erhalten. Die Leistung der Öfen ist hierbei mit 100 Kilowatt angenommen. Die Rentabilität wird selbstverständlich mit dem Zinkgehalte sehr schwanken, doch beeinträchtigt ein geringer Zinkgehalt und ein hoher Siliciumgehalt dieselbe nicht, da sich auch Erze von der Zusammensetzung 22% Zink und 30—40% SiO_2 nach diesem Verfahren behandeln lassen. In der Calciumcarbidfabrik zu Campagna sind neue Oefen im Bau, mit denen ein Ertrag von 2 Tonnen Zink pro Kilowattjahr erzielt werden soll. N.—

Ein neuer Stromumformer. — Cooper Hewitt. (American Electrician 1903. XVII. 208.)

Der neue Umformer stellt eine Quecksilberdampflampe dar, die sich von der bekannten Arons'schen dadurch unterscheidet, dass der Strom nicht zwischen Quecksilber und Quecksilber, sondern zwischen Quecksilber und Eisen übergeht. Die Lampe besteht aus einer luftleeren Glasbirne, in deren oberem Ende sich eine Anzahl von Platinelektroden befinden, die in umgestülpte Becher aus Eisen enden. Auch in den Unterteil der Lampe ragt eine Platinzuführung, die in Quecksilber endigt. Beim Anlassen des Stromes vermittelt der entstehende Quecksilberdampf den Stromfluss zwischen der oberen und der unteren Elektrode. Die Lampe hat nun die merkwürdige Eigenschaft, den Durchgang des Stromes in der Richtung Eisenquecksilberdampf-Quecksilber zu gestatten, ihm jedoch in der umgekehrten Richtung vom Quecksilber zum Eisen selbst dann zu drosseln, wenn Spannungen von Tausenden von Volts angewendet werden. In-

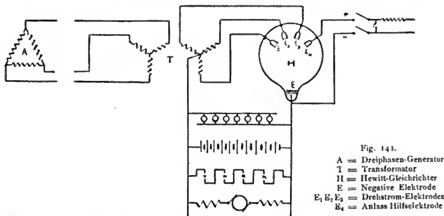


Fig. 141.
A = Dreiphasen-Generator
T = Transformator
H = Hewitt-Gleichrichter
E = Negative Elektrode
$E_1 E_2 E_3$ = Drehstrom-Elektroden
E_4 = Anlass-Hilfselektrode

folge dieser Eigenschaft kann die Lampe als Gleichrichter dienen, da sie bei Verwendung von Wechselstrom nur den Durchgang der in einer Richtung erfolgenden Stromstösse gestattet, den der anderen jedoch vollkommen unterbindet. Es wird also durch sie ein Ein-, Zwei- und Drei-Phasen-Wechselstrom in pulsierendem Gleichstrom verwandelt.

Beistehende Skizze (Fig. 141) veranschaulicht eine Schaltungsanordnung für die Umwandlung von hochgespanntem Drehstrom in Gleichstrom. Eine der vier oberen Elektroden E 4 dient zur leichten Ingangsetzung des Umformers mittelst Gleichstrom, etwa von einer Hilfsstromquelle herrührend. Diese Gleichstromquelle wird einen Augenblick lang durch eine kräftige Induktionsspule geschlossen und der bei plötzlicher Unterbrechung dieses Stromkreises entstehende Potentialstoss, die Oeffnungsspannung nämlich, zum »Zünden« des Umformers benützt.

Ist dieses erfolgt, so beteiligen sich auch die übrigen Elektroden E 1, E 2, E 3, die mit den drei Phasenleitungen verbunden sind (1, 2, 3), an der Stromführung durch den Ballon hindurch, lassen aber von den drei Wechselstromwellen nur die Halbwellen einer Richtung passieren und ergeben so namentlich zufolge ihrer succesiven Uebereinanderlagerung einen gut verwendbaren Gleichstrom.

Die Verluste bei der Umformung sind repräsentiert durch einen fixen notwendigen Spannungsverlust von 14 Volt zwischen den Elektroden, der unabhängig von der umgeformten Stromstärke ist. Demgemäss sind die Verluste bei 140 Volt 10%, bei 700 Volt 2%, bei 1400 Volt nur mehr 1%. Ueberdies setzt sich diese Verlustenergie noch teilweise in Licht um. Die Anwendung des Converters ist nach den jetzigen Versuchen bei Spannungen bis 3000 Volt und Stromstärken bis 100 Ampères möglich. Speziell für die Ladung von Accumulatorenbatterien soll dieser pulsierende Strom hervorragend wirksam sein und ist für diesen Zweck der Hewitt-Umformer in seiner jetzigen einfachen Gestalt schon direkt verwendbar. N.—

Ueber die Vorteile der Bewegung des galvanischen Bades. H. van Beek. (Kraft und Licht, Düsseldorf 1903, 19, 170, n. Zeitschr. f. Reproduktionstechnik.)

Von mancher Seite wird angezweifelt, dass die Bewegung des galvanoplastischen Bades praktisch einen so wesentlichen Vorteil bringt, dass die Einführung desselben auch in kleinem Betriebe sich lohnen würde. Was erreicht man nun mit der Bewegung der Badflüssigkeit? Vor allem natürlich eine vollkommene Mischung jener Badteile, welche soeben ihren Kupfergehalt an die Anode abgaben, mit dem konzentrierten Teile, sodass fortwährend kupferreiche Lösung mit der Form in Berührung ist. Die Bewegung der Badflüssigkeit hat aber ein langsameres Abscheiden des Metalles zur Folge. In einer amerikanischen Veröffentlichung (in »Process Review and Journal of elektrotyping«) findet sich dagegen die Behauptung, dass durch die Bewegung der Flüssigkeit der Widerstand des Bades verringert wird. Es müsste daraus folgen, dass bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen das Quantum ausgeschiedenen Kupfers wachsen müsste.

Die Praxis widerlegt dies. Es mag dies auch nur in gewissem Sinne aufzufassen sein. Es ist wahr, dass die vollkommenere Mischung der Metall-Lösung den Widerstand verringert; praktisch aber ist die Totalleistung herabgesetzt. Der Galvanostegiker macht von dieser verlangsamten Ausscheidung beim Färben seiner Metallüberzüge in weiteren Metall-Lösungen Gebrauch, indem er den am Drahte hängenden Gegenstand schnell auf- und abwärts bewegt. Aber auch theoretisch steht die Wahrnehmung der verminderten Ausscheidung als wohlbegründet da. Zwar giebt Bewegung der Teilchen für sich Widerstandsabnahme, dies gilt aber nur von jener Beweglichkeit, welche es den Teilchen ermöglicht, sich in der zur Ausfällung angenommenen Polrichtung zur Platte zu drehen. Weil gerade dies beim Erwärmen der Flüssigkeit eintritt, so nimmt dann der Widerstand rapide ab (im Gegensatz zu den Metallen). Ist aber das ganze Bad in Bewegung, so giebt es Strömungen, die im

grossen und ganzen die Badteile zusammendrücken und jedenfalls der freien Beweglichkeit ein Hindernis entgegenstellen. Daher der wachsende Widerstand und die abnehmende Ausscheidung des Metalles. Soweit die Theorie.

Das langsamere Ausfällen des Metalles ist nur wieder auf die im stillstehenden Bade erreichte Höhe zu bringen, wenn wir grössere Stromstärke anwenden. Dieses bedeutet aber auch grössere Herstellungskosten. Es ist daher die Frage gerechtfertigt, in wie weit ein wirklicher Vorteil durch die Badbewegung erreicht wird, welcher die grössere Mühewaltung im Betriebe und in der Anlage eines Bewegungssystems rechtfertigt. Der Vorteil liegt darin, dass wir im bewegten Bade die Ausfällung des Metalles forcieren können, d. h. innerhalb einer Stunde z. B. eine grössere Quantität Kupfer der erwünschten Eigenschaft erzeugen. Während bei einer bestimmten Ausfällungsziffer pro Stunde (pro Quadratzentimeter Warenfläche) im ruhenden Bade die Dichtigkeit des Niederschlages rapide abnimmt, können wir beim bewegten Bade um ein Beträchtliches über diese Grenze hinausgehen. So wird eine bestimmte Leistung, welche früher 3—4 Stunden in Anspruch nahm, heute, wenn es nötig ist, in 25 Minuten erledigt. Wir besitzen sogar ein Galvano, welches nur 15 Minuten im Bade verweilte.

Es stellt sich also zunächst heraus, dass die Ampèrezahlen, früher von Autoren mit 1 qdm als Einheit berechnet, von dem angenommenen Maximum von 30 bis auf 100 Ampère erhöht werden können, wenn die richtige Bewegung des Bades innegehalten wird. Allerdings ist letztere Zahl eine Grenze, über die hinaus man nie gehen kann, weil der Energietransport von wenigstens 200 Volt-Ampères (Watts) pro Quadrateinheit eines flüssigen Leiters kaum geleistet werden kann, ohne einen grossen Teil dieser Energiemenge als Verlust in Wärme umzusetzen. Erhöhung des Kupfersalzgehaltes geht auch nur bis zum Wiederauskrystallisieren, auch der Säurezusatz hat seine praktische Grenze. Rechnen wir die englischen Zahlen, welche wir im obengenannten Blatte finden, in das Dezimalsystem um, so bedeutet eine Stromstärke von 100 Amp. pro Quadratfuss etwa $^{1}/_{10}$ Amp. pro Quadratdezimeter, rund genommen also genau das Doppelte der für Klischeearbeit geltenden Dichtigkeitszahlen. Als Stärke der erzeugten Kupferhaut giebt »Process Review and Journal of elektrotyping« folgende Zahlen:

0,065 mm in 27 Minuten
0,143 » » 59 »
0,208 » » 1 Stunde 20 Minuten
0,260 » » 2 Stunden

oder, in abgerundeten Zeitabschnitten gemessen:

in 1 Viertelstunde 0,0372 mm
» 2 » 0,0715 »
» 3 » 0,1071 »
» 4 » 0,1430 »

Als untere Norm für praktische Arbeit, welche das Hinterkleiden mit Zinn und das Hintergiessen ohne Gefahr aushalten kann, ist ungefähr 0,052 Kupferstärke anzunehmen. In Chicago wurde zur Zeit eine Kupferhaut ausgestellt, welche mit 18,7 Amp. pro Quadratdezimeter hergestellt war. Aber eine solche Leistung gehört nicht zur Alltäglichkeit und hat daher für die Praxis keinen Wert. Die Vorrichtungen, welche das Bewegen des Bades zu vermitteln haben, sind recht verschieden gedacht und ausgeführt. In Deutschland finden wir sehr viel das Lufteinblasen angewandt. Einige miteinander verbundene Metallröhren (Aluminium) sind mit feinen Löchern versehen. Eine aus der Flüssigkeit ausragende Röhre vermittelt die Verbindung zu der beim Bade aufgestellten Pumpe, welche mittels exzentrischer Scheibe getrieben wird. In Amerika finden wir ein billigeres und sicheres System in Anwendung. Hierbei kommt eine kleine Turbine in Anwendung, welche in einer der Bad-Ecken aufgestellt wird. Der ganze Apparat steht also unter dem Niveau. Nur die Betriebswelle ragt in der Ecke der Wanne hervor und trägt ein konisches Rädchen, welches die Verbindung mit dem Vorgelege der Hauptwelle sichert. Die Flüssigkeit wird also in die Turbine gesaugt. Ein Drahtnetz ist zu passieren, damit keine Fremdkörper in das Innere des Apparates gelangen können.

Die Ausflussröhre giebt gleich die Stromrichtung an, und kann die Strömung hier eine ganz bedeutende Leistung verrichten. Der Nachteil des Systems liegt nur in dem Umstande, dass jedes Bad eine Turbine verlangt, während das Einpressen von Luft je nach der Kapazität der Pumpe auf eine beliebige Anzahl von Wannen ausgedehnt werden kann. Die Pumpe muss aber stets mit voller Kraft arbeiten, während die Turbine nach Bedarf grössere oder geringere Wirkung ausüben kann. Auch fällt das Röhrensystem bei der Turbine weg. Für den Kleinbetrieb wurde vor Jahren schon das Bewegen der Waren und Anoden mit exzentrischer Scheibe vorgeschlagen (Roseleur, Langbein). Man hat aber einsehen gelernt, dass eine solche Methode lange nicht ausreicht, dem vierfachen Zweck der Badbewegung vollauf gerecht zu werden. Dieser vierfache Zweck ist:

1. Das Erhalten des homogenen Zustandes des Bades.

2. Die Erzeugung eines gleichmässigen Resultates grosser Homogenität unter Vermeidung der Kupferknoten.

3. Richtiges Mischen der bei der Zersetzung erzeugten freien Schwefelsäure, wodurch dieselbe, statt sich am Boden anzuhäufen, zur Lösung des auf der Anode gebildeten Kupferoxydes ausgenutzt wird.

4. Schnelles Verbrauchen des Sauerstoffes an der Anode, dessen Ansammlung an der Metallfläche einen grossen Widerstand bedeutet und zu einem schwachenden Gegenstrom Veranlassung geben kann.

Das Schwenken von Glasplatten um eine horizontale Achse hat sich bewährt, s. die galvanischen Metallniederschläge von Steinach und Buchner, Seite 160. —er.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten. — Alexander Antoine Riasse und Jean Joseph André Sengeissen in Paris. — D. R. P. No. 134726.

Eine passende Menge geschmolzenes Blei wird auf ein metallenes Gerippe aufgegossen, welches aus mehreren sich in den zwei Richtungen des Raumes kreuzenden Eisen- oder Stahlnadeln besteht. Jede Nadelgruppe ist auf einer Platte angeordnet und wird an ihrem Ende von Schienen aufgenommen. Letztere werden von Schlitten getragen, die vermittelst geeigneter Vorrichtungen einer Hin- und Herbewegung von kleinem Ausschlag unterworfen werden. Infolge dieser Bewegung wird das Festsetzen der die Nadeln umgebenden Metallmasse während des Erkaltens verhindert, so dass die einzelnen Nadelsätze nach dem Erkalten und Erstarren des Bleies sehr leicht herausgenommen werden können.

Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch feuerflüssige Elektrolyse. — James Swinburne in London. — D. R. P. No. 134734.

Nach diesem Verfahren wird das Schwefelerz oder eine sonst geeignete Schwefelverbindung eines schweren Metalles unter Zusatz eines aus schmelzbaren Chloriden eines schweren Metalles gebildeten Bades auf hohe Temperatur erhitzt und hierauf der Elektrolyse unterworfen.

Der Verlauf des Prozesses geht dann in der Weise vor sich, dass das als Bad des Erzes dienende Metallchlorid zerlegt wird und unter Ausscheidung des Metalles Chlorgas abgiebt, welch letzteres dann auf die Erze derart zerlegend einwirkt, dass es an die Metalle tritt und wieder Chloride bildet, während Schwefel frei wird, um als Kondensat aufgefangen zu werden.

Verfahren zur Herstellung sehr dichter, zäher und gleichmässiger Metallniederschläge auf elektrolytischem Wege. — Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig-Sellerhausen. — D. R. P. No. 134736.

Die Zusammensetzung der Bäder kann in der Weise geschehen, dass man beispielsweise als Elektrolyt die ätherschwefelsaure Lösung des niederzuschlagenden Metalles verwendet oder freie Aetherschwefelsäure elektrolysiert und als Anode das niederzuschlagende Metall benutzt, oder dass man den Elektrolyten durch Mischung eines oder mehrerer ätherschwefelsaurer Salze des niederzuschlagenden Metalles mit anderen Salzen desselben oder eines anderen Metalles herstellt, oder dadurch, dass man als Badflüssigkeit eine Mischung benutzt, die aus einem ätherschwefelsauren Salz und einer solchen Metallsalzlösung hergestellt ist, deren Säurerest mit der Base des schwefelsauren Salzes eine unlösliche Verbindung bildet.

Einrichtung zur Ueberwachung der elektromotorischen Kraft der einzelnen Zellen einer Akkumulatorenbatterie. — Bertil Johan Brander in Nottingham, Engl. — D. R. P. No. 134782.

Zwischen den Polen je einer Zelle *a* ist die eine Windung eines mit zwei Wickelungen versehenen Elektromagneten *b* eingeschaltet, während die andere Wickelung der Elektromagnete von einem in entgegengesetztem Sinne verlaufenden konstanten Strome durchflossen wird. Dessen Stärke kann je nach dem Werte der kritischen

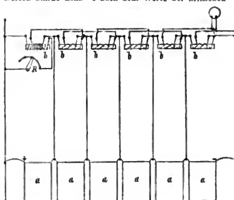


Fig. 142.

Spannung durch einen Widerstand *R* o. dgl. so geregelt werden, dass bei einer vorher bestimmten elektromotorischen Kraft einer Zelle der entsprechende Elektromagnet unmagnetisch wird und dabei durch das Loslassen seines Ankers ein sicht- oder hörbares Signal gegeben oder ein selbstthätiger Umschalter in Betrieb gesetzt wird.

ALLGEMEINES.

Der internationale elektrische Kongress wird in der Zeit vom 12. bis 17. September nächsten Jahres in der Weltausstellung in St. Louis 1904 abgehalten. Der erste internationale elektrische Kongress fand in Chicago im Jahre 1893, bei welchem bekanntlich Hermann von Helmholtz die deutsche Delegation führte, der zweite 1900 in Paris statt. Man erwartet, dass im nächsten Sommer der internationale elektrische Kongress sämtliche elektrischen Wissenschaftler und Praktiker der ganzen Welt in St. Louis vereinigen wird. Man erwartet gegen zweihundert Teilnehmer und hofft, dass die berühmtesten elektrischen Firmen sowie die wissenschaftlichen Gesellschaften sich auf dem Kongress besonders vertreten lassen werden.

GESCHÄFTLICHES.

Wasserstrahl-Turbine. Eine interessante Wasserstrahl-Turbine, welche kleine Wasserkräfte mit grosser Leistungsfähigkeit auszunutzen gestattet, ist von dem Mechaniker Eugen Roth erfunden worden. Die Turbine kann von jeder Wasserleitung mit dem üblichen Wasserdruck von $2^1/_2$ und mehr Atmosphären angetrieben werden und ist in der Konstruktion derart einfach, dass sie des damit zusammenhängenden billigen Preises wegen in vielen Kleinbetrieben zur Erzeugung der erforderlichen Kraft benutzt werden kann. Mit der Turbine können Ventilatoren, zahnärztliche Apparate, Nähmaschinen, Massage-Apparate, Werkzeuge und dergl. angetrieben werden. Noch grössere Mannigfaltigkeit der Anwendung bietet uber die Turbine in ihrer Ausführung, bei welcher die Turbinenachse den Anker einer kleinen Dynamomaschine trägt. Auch in Kombination mit der Dynamomaschine ist die Turbine höchst einfach; sie gestattet in dieser Verbindung durch das aus der Leitung fliessende Wasser Akkumulatoren, beispielsweise zur zeitweisen Befeuchtung von Treppen, Kellern, feuergefährlichen Räumen etc., zu laden. Ausserdem leistet die Turbine in diesem Falle grosse Dienste für galvanoplastische Zwecke, indem der erzielte Strom ausreicht zum Speisen von Vernicklungs- und anderen Bädern.

Betrachtet man die Turbine, so sucht man vergebens nach Schaufeln oder Vorsprüngen irgendwelcher

Art, welche das wesentlichste Kennzeichen aller bisher bekannten Turbinenkonstruktionen bilden. Die vorliegende Turbine wird einfach dadurch angetrieben, dass eine leichte, lose gelagerte glatte Trommel, beispielsweise aus Aluminium, durch zwei feine Wasserstrahlen in Drehung versetzt wird, welche aus den Düsenöffnungen zweier radikal angeordneter Rohre strömend, gegen die Mitte der Trommelinnenwandung auftreffen und sich keilartig verbreitern. Nachdem durch diese feinen Strahlen die Trommel in Drehung versetzt ist, wird das Wasser, durch die Centrifugalkraft veranlasst, kräftig gegen die Trommelinnenwand angepresst und erzielt dadurch für die in Anwendung kommenden kleinen Wasserkräfte einen ausserordentlich günstigen Nutzeffekt. Das Wasser, welches man innerhalb einer die Trommel abdeckenden, durchsichtigen Glocke sprudeln sieht, fliesst durch einen Schlauch oder dergl. in das Wasserleitungsbecken. Albert Elliot, Patentanwalt und Elektrotechniker in Berlin NW. 6.

Burgdorf, Hannover. Von der Hannoverschen Tiefbohrgesellschaft ist an zwei Stellen ein grosses Sylvenit- und Kalilager entdeckt worden, und zwar in der Nähe von Hänigsen.

Die Akkumulatorenwerke „Watt" sind, nachdem die Liquidation beendet, jetzt unter der neuen Firma: »Technische Werke Zehdenick« in Thätigkeit getreten. Direktor ist Dr. Kiseritski, der schon früher bei »Watt« thätig war.

Ueber die Lage der elektrotechnischen Industrie in Oesterreich schreibt der »Elektrot. Neuigk.-Anz.«, Wien: Das erste Halbjahr war für die elektrotechnische Industrie in Oesterreich nicht sehr erfolgreich. Wenn man vielleicht von den Schuckertwerken absieht, die noch mit Geschäften für die Gemeinde Wien versorgt waren, war kaum ein anderes Werk voll beschäftigt. Es wurden zwar keine Entlassungen von Arbeitern vorgenommen, weil der Stand an und für sich ein verhältnismässig geringer ist, aber auch zu Neueinstellungen war keine Veranlassung vorhanden. Erst in der allerletzten Zeit hat sich eine kleine Besserung eingestellt; grössere Aufträge sind bei einigen Werken, insbesondere bei der Union-Elektricitätsgesellschaft, verbucht worden, andere stehen in Unterhandlung und sind dem Abschlusse nahe. Die Schwierigkeit, neue Aufträge zu bekommen, liegt für die grossen elektrotechnischen Werke hauptsächlich darin, dass sie sich weigern, sogenannte Konzessionsbauten auszuführen, mit denen in den letzten Jahren sehr schlechte Erfahrungen gemacht wurden. Es wird nur für feste Rechnung gearbeitet, und die in Betracht kommenden Gemeinden und Korporationen entschliessen sich nur sehr schwer, selbst das ganze Wagnis zu tragen. Dazu kommt noch, dass der Wettbewerb unter den Gesellschaften selbst noch immer ein ziemlich heftiger ist. Das vor einiger Zeit vom Wiener Vertreter der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Kolben & Co. in Prag ausgearbeitete Projekt einer Organisation der elektrotechnischen Industrie zum Zweck eines einheitlichen Vorgehens bei der Herstellung von Projekten und Ueberschlägen hat sich vorerst nicht verwirklicht und ist auf verschiedenen Seiten auf Widerspruch gestossen; es wird jedoch unentwegt daran weiter gearbeitet, und man hofft schliesslich doch zu einer Einigung zu gelangen. — Es wurde vor einiger Zeit von aus Berlin nach Wien gemeldet, dass mehrere Mitglieder der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft nach Wien kommen werden, um hier die Werke der Union zu besichtigen. In den Kreisen der beteiligten Wiener Firmen hält man diese Absicht gleichfalls für wahrscheinlich, doch muss festgestellt werden, dass eine Anmeldung eines solchen Besuches weder bei der Union, noch bei der Wiener Vertretung der Allgemeinen Elektricitätsgesellschaft bisher erfolgt ist.

Planiawerke A.-G. für Kohlenfabrikation, Ratibor. Die Gesellschaft teilt mit, dass sie ausser ihren Fabrikaten in Bogenlichtkohlen nunmehr auch Kohlenbürsten als Spezialität herstellt.

BRIEFKASTEN.

An die Redaktion der Elektrochemischen Zeitschrift.

Sehr geehrter Herr Redakteur!

Die Erwiderung des Herrn Professor Haber in Karlsruhe auf meine Gegenkritik in No. 6 dieser Zeitschrift unterlässt es, auf den sachlichen Teil einzugehen. Es bleibt mir also nur übrig, seine persönlichen Mitteilungen noch dahin richtig zu stellen, dass Haber den Schluss unserer interessanten Unterredung vor 3 Jahren wohl deshalb nicht bestätigen kann, weil er sich an die Einzelheiten nicht mehr erinnert. An meinen Ausführungen habe ich kein Wort zurückzunehmen. Wenn ich Haber bewusster Weise falsche Angaben machte, so findet sich hierfür die Begründung schon in meiner vorigen Erwiderung.

Hochachtend Dr. F. Winteler.

Sehr geehrter Herr Redakteur!

Mit Entrüstung entnehme ich den voranstehenden Zeilen, dass Herr Dr. Winteler die durchaus unwahre Behauptung implicite erneut, ich hätte ihm durch ein Kreuzverhör Fabrikgeheimnisse zu entlocken gesucht. Ich kann — nach meiner sicheren Erinnerung — erklären, dass ich ihn niemals einem Kreuzverhör unterworfen habe und dass ich nicht die geringste Kenntnis davon hatte, welche besondere Punkte diese Carbidfabrik geheim zu halten wünschte. Denn ich habe niemals ein materielles Interesse irgend welcher Art an der Carbidfabrikation gehabt, ich kannte die Carbidfabrik Thusis lediglich aus meinem Bädeker, und ich besuchte sie nur darum, weil ich zwischen der Eisenbahnfahrt und der Engadinpost in Thusis Zeit und Musse hatte, mich umzuthun. Wenn ich auf dem langen Spaziergang nach den Wasser- und Kraftwerken und bei deren Besichtigung unwissentlich im Gespräch Fragen gestreift habe, bei denen mein unbekannter Führer ein Fabrikgeheimnis zu wahren hatte, so würde er lediglich meine Achtung erworben haben, wenn er unter Hinweis auf seine Pflicht abgelehnt hätte, darauf einzugehen. Bedarf es danach noch der ausdrücklichen Erklärung, dass die Worte, ich hätte mehr erfahren, als Herr Dr. Winteler mir sagen wollte — Worte, denen ich mich auch nicht im mindesten entsinne — niemals in dem Zusammenhang mit den Fabrikgeheimnissen des Werkes in Thusis gefallen sein konnen, in den sie Herr Dr. Winteler stellt? Ich denke nicht und ich füge bei, dass mir der Schluss jener Unterredung um des überraschenden Eindruckes willen, den mir das Verhalten des Herrn Dr. Winteler dabei machte, bis ins Kleinste im Gedächtnis geblieben ist.

Ich habe hier nochmals geantwortet, weil ich in Sachen der persönlichen Ehre eine öffentliche Gehässigkeit nicht stillschweigend hingehen lassen wollte. Ich denke, die Sache liegt nun so klar, dass ich die Kennzeichnung, welche das Verhalten des Mannes verdient, der durch Entstellung jenes Besuches meine Person verunglimpft, weil ich seine schwachen Leistungen auf einem abliegenden wissenschaftlichen Felde nach

seiner Meinung nicht genug gewürdigt habe, den Fachgenossen ruhig anheimstellen darf. Sie werden schwerlich mit Herrn Dr. Winteler die Höflichkeit vor die Wahrheit stellen. Ich denke, man wird auch begreiflich finden, dass ich mit Herrn Dr. Winteler nicht Neigung habe, die Berechtigung meiner Kritik und seiner Einwände zu erörtern. Wenn aber ein anderer Fachgenosse in dieser Sache noch irgend Zweifel haben sollte, dem stehe ich gerne Rede!

Hochachtungsvoll F. Haber.

Nachdem wir hiermit jeden der beiden Herren noch einmal zu Worte kommen liessen, schliessen wir nun die Diskussion im textlichen Teil unserer Zeitschrift.

Die Redaktion.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21b. A. 7346. Aufsaugstoff für den Elektrolyten von elektrischen Sammlern. Knickerbocker Trust Company, New-York.

Kl. 21b. S. 17377. Galvanisches Element mit zylinderförmigen konzentrischen Elektroden. Edmund W. Suse, Hamburg.

Kl. 48a. D. 12314. Verfahren zum Ueberziehen von nichtmetallischen Geweben und ähnlichen Stoffen mit Metall auf galvanischem Wege. John Andrew Daly, Washington.

Kl. 18a. S. 15400. Verfahren und Anlage zur Darstellung der Metalle der Eisengruppe im elektrischen Ofen. Syndikat de l'Acier Gérard, Paris.

Kl. 48d. B. 30322. Verfahren zum Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen vermittels des elektrischen Lichtbogens; Zus. z. Pat. 139594 Fa. Hugo Bremer Neheim a. Ruhr.

Kl. 21e. L. 16745. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Friedrich Lux, Heidelberg.

Kl. 21e. L. 17616. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Friedrich Lux, Heidelberg.

Kl. 12q. F. 17201. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen der Fettreihe. Farbwerke, vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Kl. 21a. A. 9835. Verfahren zum Empfangen elektrischer Schwingungen unter Benutzung elektrolytischer Zellen, Allgemeine Elektrizitäts-Ges. Berlin.

Kl. 21a. A. 9993. Verfahren zum Empfangen elektrischer Schwingungen unter Benutzung elektrolytischer Zellen; Zus. z. Anm. A. 9835. Allgemeine Elektrizitäts-Ges., Berlin.

Erteilungen.

Kl. 40a. 144991. Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen unter Anwendung stark durchlässiger Diaphragmen und einer Alkali- oder Ammoniumsalzlösung als Elektrolyt. Hans Albert Frasch, Hamilton.

Kl. 40a. 144992. Verfahren zur Gewinnung von Kupfersulfat aus Schwefelerzen. Gustave Gin und Société anonyme de la Métallurgie Nouvelle, Paris.

Kl. 12l. 145368. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung der Permanganate von Erdalkali- Erd- und Schwermetallen. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.

Kl. 12l. 145749. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Anwendung von Quecksilber als Kathode. Dr. L. Gurwitsch, Kiew.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21b. 203702. Thermoelement, dessen stromerzeugende Teile zur Selbstkühlung durchbrochen sind. Franz Dallmeyer, Stuttgart.

Kl. 48a. 203891. Elektroplattierapparat, bestehend aus einem doppelwandigen Bottich mit festaufgelagerten, inneren und äusseren Anodenleitungsringen für verstellbare, rotierend und pendelnd aufgehängte Anoden und mit umsteuerbarem, rotierenden Kathodenring für Pendelsieb und Mitnehmer. Gustav Palis, Neheim, Ruhr.

Kl. 21h. 204255. Becher für nachfüllbare Elemente, mit eingezogenem Rande. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- und Telegraphenwerke, Berlin.

Kl. 21h. 204300. Elektrischer Verbrennungsofen für organische Elementaranalyse, bestehend aus zwei von einander unabhängigen, mit Rollen auf einer Schlittenbahn leicht verschiebbaren Röhrenofen. W. C. Heraeus, Hanau.

Kl. 48a. 204690. Elektroplattierpendelsieb, bestehend aus einem kastenförmigen, durchbrochenen Gehäuse mit Anoden und Katboden, stromleitenden, pendelnden Trägerbügeln und horizontal pendelnder Anode mit Schleifkontakt. Gustav Palis, Neheim, Ruhr.

Kl. 21h. 204758. Akkumulatorkasten mit Winkeleisen am oberen Ende und mehrfacher Falzung mit Asbesteinlage am Boden und an der Seitenwand. Hugo Andrieb, Hamburg.

Kl. 21b. 205026. Galvanische Batterie aus Trockenelementen mit gemeinsamer Einfüllkammer für die Batteriezellen. Alex Johs. Jacobsen, Hamburg.

Kl. 21g. 204896. Flüssigkeitsstromunterbrecher, bei dem die Unterbrechung durch von einem elektrisch angetriebenen Ventilator zugeführte Luft erfolgt. Fabrik elektrischer Apparate, Dr. Max Levy, Berlin.

Kl. 21c. 205820. Widerstandselement, bestehend aus einem Isoliercylinder mit schraubenförmiger Nute in der Mantelfläche, in welcher Nute sich eine schraubenförmig gewundene Widerstandsspirale befindet. Albert Kreuzer, Leipzig.

Kl. 21b. 206384. Galvanische Batterie, bei welcher durch die Anordnung dreier Anschlussstücke zweierlei Stromstärken entnommen werden können. Adolf Lecher, Hamburg.

Kl. 21h. 206414. Galvanisches Element, dessen cylinderisch geformtes Aussengefäss mit einer Aufhängeöse versehen ist und aus emaillierten Eisenblech besteht. Jakob Heinrich Graeber, Basel.

Kl. 21c. 206106. Widerstand aus gusseisernen Elementen, die mit Hülfe U-förmiger Drahtbügel, welche mit den Endstücken verbunden werden, beliebig in Serie oder parallel geschaltet werden können. Allgemeine Elektricitäts-Ges., Berlin.

Kl. 21c. 206394. Teilbarer Widerstand aus gusseisernen Elementen, die durch Isolationsstücke starr zusammengehalten werden. Allgemeine Elektricitäts-Ges. Berlin.

Kl. 12b. 206291. Elektrolyseur und elektrolytischer Zellenrahmen für Hintereinanderschaltung. Gustav Tempel, Radebeul b. Dresden.

Kl. 48a. 206884. Apparat zur galvanischen Vergoldung und Versilberung kleinerer Gegenstände, bestehend aus einer Schale mit dazugehörigem, dreizelligem Akkumulator. Hagenmeyer & Kirchner, Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 8. November 1903.

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.*

II.

Die elektrochemischen Theorien bis Faraday.

Wir haben bereits im ersten Teile unserer Betrachtungen (siehe d. Zeitschr. Heft 3 S. 52) darauf hingewiesen, dass vom Jahre 1805 an eine Anzahl elektrochemischer Theorien aufgestellt wurden und dass eine Periode der Theorienbildungen eintrat, die erst durch die Begründung von Faraday's elektrochemischer Theorie ihren Abschluss fand. Trotzdem alle diese Theorien mit Ausnahme der einzigen Faraday'schen mehr oder minder unhaltbar waren und zum Teil auf sehr schwachen Füssen standen und trotzdem sie keinen nachhaltigen Einfluss auf die Entwicklung der Wissenschaft auszuüben vermochten, so halten wir es doch für angezeigt, ihnen eine etwas eingehendere Betrachtung zu widmen, da sie, wie selten ein anderes Beispiel, geeignet sind, zu zeigen, welche Vorstellungen man sich in vergangenen Zeiten von der Natur elektrochemischer Vorgänge machte und da sie ferner lehren, wie trotz aller aus rein theoretischer Spekulation hervorgegangener Irrtümer zuletzt doch die auf experimenteller Basis gefundenen Tatsachen die Erkenntnis der Wahrheit vermitteln.

Die Gründe, warum von dem genannten Zeitpunkte an eine so grosse Anzahl von Theorien auftauchte, sind in verschiedenen Ursachen zu suchen. Zunächst ist es eine schon des öfteren beobachtete Thatsache, dass in Zeiten des Niedergangs der rein exakten und experimentellen Forschung fast immer ein Anwachsen der Spekulation stattfindet, die zur Bildung von Hypothesen und Theorien führt. Des weiteren giebt es zu allen Zeiten Forscher, die in der Spekulation und in der Begründung von Theorien einen Hauptzweck wissenschaftlicher Thätigkeit erblicken und gerade diese mussten in jener Zeit ein neues Objekt für ihre Betrachtungen finden, denn der Gegenstand, welcher sie fast zehn Jahre lang ausreichend beschäftigt hatte, nämlich der Streit um die antiphlogistische Theorie war beendet und, wie sich ein Geschichtschreiber über jene Epoche sehr treffend ausdrückt, »die Gladiatoren verliessen einer nach dem anderen die Arena«[1]).

Ausser diesen Ursachen wirkte noch eine weitere mit, um die Zahl der Theorien anwachsen zu lassen. Diese lag zwar ausser-

[1]) Söderbaum, Berzelius, Leipzig 1899, S. 29.

halb des engeren Forschungsgebietes der Elektrochemie, sie lag aber so zu sagen in der Zeit selbst, und auch der exakteste Forscher konnte sich der Zeitströmung nicht ganz entziehen. Es bedurfte des Auftretens einer Natur wie Faraday, der anstatt jeder Theorienbildung seine Aufgabe darin erblickte, die Resultate experimenteller Forschung in trockenster Weise nach Paragraphen geordnet wiederzugeben, um diesem Einflusse der Zeitströmung wenigstens auf das engere Gebiet der Lehre von der Elektrizität ein Ende zu machen. Die Zeitströmung aber, welche so fördernd auf die Bildung von Theorien einwirkte, war das Anwachsen und die Glanzperiode der Naturphilosophie. Der Satz, den Newton einst aufgestellt hatte: *„Gloriatur Geometria quod tam paucis principiis aliunde petitis tam multa praestet"*[1], hatte seine Geltung verloren; man war mit den Erfolgen der mathematischen Begründung der Naturerkenntnis nicht mehr recht zufrieden und die in Blüte stehende Metaphysik vermochte dieser mathematischen Begründung keine für ihr System anziehungsreichen Seiten abzugewinnen, so dass Kant sehr richtig bemerkte, wie die Metaphysik »steht bestürzt, dass sie mit so vielem, als ihr die reine Mathematik darbietet, doch nur so wenig ausrichten kann«[2].

Die von Kant zuerst erörterte Rolle, welche dem Erkennen *a priori* innerhalb des gesamten Naturerkennens zukommt[3], liess eine Unmasse von Deutungen zu, die auch recht üppig ins Kraut schossen[4], und die zuletzt in den naturphilosophischen Anschauungen Hegel's ihren vollendetsten Ausdruck fanden. Es liegt uns fern, die rein philosophische Bedeutung Hegel's irgendwie schmälern und herabwürdigen zu wollen; aber doch muss es ausgesprochen werden, dass seine naturphilosophische Schule die Entwicklung der Naturwissenschaften am Beginne des neunzehnten Jahrhunderts in einer Weise gehemmt hat, wie vielleicht vor und nach ihm keine zweite Strömung. Hat es diese Schule doch fertig gebracht, die Habilitation eines Mannes wie Ohm[5] an der Berliner Universität zu hintertreiben, weil er eine Habilitationsschrift eingereicht hatte, die auf mathematischer Grundlage aufgebaut war! Und diese Arbeit enthielt das Ohm'sche Gesetz zum ersten Male klar ausgesprochen.

Dieser Einfluss der Hegel'schen Naturphilosophie, der auch heute wohl noch nicht ganz verschwunden ist[6], brachte in einer Reihe schwache Geister vollkommen unter sein Joch und beeinflusste auch starke mehr oder minder; man verachtete vielfach das Experiment und auf den mathematischen Beweis und versuchte ein Naturgesetz a priori, wie aber auch die einfachste Erkenntnis ein solches nicht zulässt, zu finden, man tröstete sich mit dem doch nicht verfehlten Ausspruche des Naturphilosophen Albrecht von Haller: »Ins Innre der Natur dringt kein erschaffner Geist.«

Dies war die Zeit, in der die ersten elektrochemischen Theorien entstanden, und nur wenn man diese Zeit und ihren Einfluss auf die Geister richtig versteht, dann wird man auch manches zu verstehen vermögen, was uns heute fast unbegreiflich erscheint, so z. B. den Umstand, dass ein sonst so exakter Forscher wie Berzelius mehrmals seine Ansicht über denselben Gegenstand änderte, ohne den verhältnismässig leicht zu führenden experimentellen Beweis auch nur zu versuchen.

Dieser Mangel experimenteller Begründung wurde von den Zeitgenossen nur selten in seinem ganzen Umfange empfunden, und die damalige Litteratur weist nur wenige Stellen auf, die diese Empfindung aussprechen; aber auch diese wenigen Stimmen verhallten im allgemeinen ungehört und wurden nicht genügend gewürdigt. So z. B. schreibt Du Menil[7]: »Auch Winterl's Theorie über das Wesen der Verbindungen nennen auf elektrische Wirksamkeit bei den chemischen Mischungen, am meisten strengt sich aber der ausgezeichnete dänische Physiker Oerstädt darüber aus; schade, dass er seine Ansichten nicht auf völlig befriedigenden Versuchen fasste.« Doch dieser Mahnung hat Oerstädt niemals sich bewogen gefühlt, seine Versuche zur Begründung der Theorie weiter auszugestalten.

Wenden wir uns nun den Theorien selbst zu und suchen wir sie auf Grund der vorstehenden Erörterungen über die damaligen Zeitströmungen in ihrem Wesen zu verstehen.

[1] Newton, Princ. Phil. Nat. Mat. Praefat.

[2] Kant, Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaften. Vorrede.

[3] Kant, Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaften.

[4] S. u. A. Vaihinger's Kommentar Bd. I. S. 165—197.

[5] Mann, Georg Simon Ohm, ein Lebensbild. Würzburg 1893.

[6] Lewes: Die Haeckel'sche Entgegnung auf Du Bois Reymond's »Ignorabimus« kommt in ihren letzten Konsequenzen auf Hegel'sche Anschauungen hinaus.

[7] A. P. J. Du Menil, Geschichtlich wissenschaftliche Darstellung der Stoechiometrie und Electrochemie, Hannover 1824, S. 27.

Wir können uns hierbei natürlich nur auf diejenigen Theorien beschränken, die wirklich einen Einfluss auf die Entwicklung und zwar entweder einen fördernden oder einen verzögernden ausübten; für eine erschöpfende Behandlung ist hier nicht der Ort.

Den Reigen dieser Theorien eröffnete diejenige von Grotthuss, welche in einem im Jahre 1805 publizierten Werke: »Mémoires sur la décomposition de l'eau et des corps, quelle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique« enthalten ist und deren hauptsächlicher Inhalt die Erörterung der Frage ist, weshalb die bei der Elektrolyse des Wassers entstehenden Bestandteile sich nur an den Polardrähten und nicht in dem Raume zwischen ihnen sich ausscheiden[9]).

Grotthuss nimmt an, dass derjenige Bestandteil der Verbindung, welcher sich an dem einen Polardraht nicht abscheidet, mit dem zunächst gelegenen anderen Bestandteil des ihm benachbarten Atoms der Lösung in Verbindung tritt. Dies wiederholt sich immer von neuem, und die Zersetzung schreitet so stets von neuem auf benachbarte Atome fort, bis sie endlich bei dem anderen Polardraht angelangt ist. Infolge der in dem Raum zwischen den beiden Polardrähten stets stattfindenden Neubildungen sind die dortselbst stattfindenden Zersetzungen nicht wahrnehmbar.

Diese Theorie, von welcher noch im Jahre 1839 Dumas schrieb, dass sie bis jetzt die entscheidendsten Gründe zu ihren Gunsten vereinigt[10]), war diejenige, der man entschieden den weitgehendsten Einfluss auf die Ansichten so lange zuerkennen muss, bis sie von anderen Theorien überholt und ergänzt wurde. Das Verdienst von Grotthuss wird auch heute noch überschätzt und insbesondere wird der Weg, auf dem er zu seiner Idee gelangt ist, nicht immer richtig erkannt, so nimmt u. a. auch Ostwald einen eigenen Ideengang von Grotthuss an[11]). In Wirklichkeit jedoch ist diese Grotthuss'sche Theorie weiter nichts als ein Ausbau derjenigen von Fourcroy, zu dessen Füssen Grotthuss in Paris im Jahre vorher (1804) gesessen hatte. Bereits dieser hatte die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Elektrolyse des Wassers sehr wohl eine vollkommene Zersetzung an den Polen vor sich gehen könne, sowie eine unsichtbare Uebertragung der Elemente von einem Pole zum anderen vermittels des elektrischen Stromes. Der Sauerstoff entwickele sich am positiven Pole allein, weil der frei werdende Wasserstoff gebunden und erst da, wo er in den negativen Pol einströme, frei gegeben werde. Die Grotthuss'sche Theorie stellt somit nur eine Modifikation der Fourcroy'schen dar.

Ebenfalls bereits vor Grotthuss hatte Ritter in einer Reihe von Abhandlungen Theorien[12]) über die Elektrizität und über die elektrochemische Zersetzung aufgestellt, die wir aber umsomehr übergehen können, als sie einen nachhaltigen oder einigermassen weitgehenden Einfluss nicht ausübten und da sie bei der kühnen Kombinationsgabe, die diesen Autor auszeichnete, und bei dem Mangel an Vorsicht, den er in allen seinen Arbeiten erkennen lässt, zu weit auf Abwege führen.

Schreibt doch Dumas über diese Theorien nicht ohne Berechtigung, »dass sie ein seltenes Beispiel von der Verkehrtheit der Ideen liefern, welche man von Zeit zu Zeit in den Wissenschaften auftauchen sieht«[13]). Und auch der gewiss auf vollkommen einwandsfreiem Standpunkt stehende Kopp erklärt bei Besprechung der wissenschaftlichen Erörterungen zwischen Brugnatelli und Ritter, das »durch diese Angaben eine grosse Unsicherheit hinsichtlich der Zersetzung durch den Galvanismus hervorgerufen war«[14]).

Der erste, der eine Theorie aufstellte, die befriedigende Erklärungen für die damals bekannten Erscheinungen gab und die alle Widersprüche zu lösen schien, war Davy. Seine Abhandlung, die die Grundzüge seiner Theorie enthielt, erschien im Jahre 1807[15]) und wurde infolge ihres wichtigen Inhalts von der französischen Akademie der Wissenschaften preisgekrönt.

Eine weitere Vervollständigung seiner theoretischen Grundlagen erfolgte im Jahre 1826[16]).

Davy führt folgendes aus: »Indem ich mich auf meine früheren Experimente von 1800, 1801 und 1802 und auf eine Menge

[9]) Ausführlich in: Annales de Chimie, 1806, 58, 54.

[10]) Dumas, Die Philosophie der Chemie, deutsch von C. Rammelsberg, Berlin 1839, S. 364.

[11]) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, Leipzig 1896, S. 309.

[12]) Ritter, Beweis, dass ein beständiger Galvanismus den Lebensprozess in dem Tierreiche begleitet. 1798.

Idem, Beiträge zur näheren Kenntnis des Galvanismus. 1800.

Idem, Das elektrische System der Körper. 1805.

Idem, Physikalisch-chemische Abhandlung. 1806.

[13]) Dumas, loc. cit. S. 363.

[14]) Kopp, Geschichte der Chemie, Braunschweig. 1844. S. 333.

[15]) Philos. Trans. 1807. 1.
Gilbert's Annal. 28. 1.

[16]) Davy, On the relations of electrical and chemical changes. Phil. Trans. 1826.

von neuen Thatsachen beziehe, aus denen hervorgeht, dass brennbare Substanzen und Sauerstoff, Alkalien und Säuren, oxydierbare und edle Metalle, dass alle diese Körper in positiven und negativen elektrischen Relationen zu einander stehen, ziehe ich den Schluss, dass alle durch Elektrizität bewirkten Komplikationen und Zersetzungen sich auf das Gesetz der elektrischen Attraktion und Repulsion beziehen, und so gelangte ich zu der Hypothese, dass chemische und elektrische Attraktionen durch dieselbe Ursache erzeugt werden, die in dem ersten Falle auf die Elemente, in dem anderen aber auf die ganzen Massen der Körper wirkt, und dass überdies dieselbe Eigenschaft unter verschiedenen Modifikationen auch die Ursache von allen denjenigen Erscheinungen ist, die durch verschiedene Volta'sche Kombinationen hervorgebracht werden.«

Des weiteren führt Davy aus, dass die elektrische Spannung zwischen zwei sich berührenden Metallen um so grösser ist, je grösser die gegenseitige Verwandtschaft der sich berührenden Körper ist, und dass diese elektrische Spannung bei allen denjenigen Körpern hervorgebracht und bemerklich gemacht werden kann, welche gegenseitige Verwandtschaft zu einander besitzen. Er bewies weiter, dass mit der Temperatur nicht nur eine Steigerung der gegenseitigen Verwandtschaft der Körper zu einander, sondern auch eine solche der Intensität der elektrischen Spannung bei sich berührenden Körpern eintritt. Alles dies führt ihn zu der in seiner Abhandlung von 1807 in obigem Zitate bereits angedeuteten, in der von 1826 eingehend erörterten und 1812[17]) zum ersten Mal bestimmt ausgesprochenen Schlussfolgerung, »dass chemische und elektrische Veränderungen der Körper zwar als verschiedene Erscheinungen, jedoch als Wirkungen ein und derselben Kraft anzusehen sind; elektrische Erscheinungen treten ein, wenn die Körper in grösseren Massen auf einander wirken, chemische bei einer Wirkung der kleinsten Teilchen der Körper auf einander. Die Kraft, welche die Körper in die entgegengesetzten elektrischen Verhaltnisse positiv und negativ versetzt und ihnen somit ein Anziehungsvermögen verleiht, ist dieselbe, welche auch den kleinsten Teilchen derselben das Anziehungsvermögen giebt, vermittels dessen sie sich zu chemischen Verbindungen vereinigen, wenn sie die nötige Freiheit der Bewegung haben.«

Als Beweis für diese Ansicht führt Davy den Umstand an, dass ebenso wie bei elektrischen Erscheinungen auch bei der Bildung von chemischen Verbindungen häufig die Entwicklung von Licht und Wärme auftritt, die immer eine Folge des Ausgleichs elektrischer Spannung ist. Diese Annahme erklärt ihm auch die elektrochemische Zersetzung. Durch diese werden die kleinsten Teile infolge der Zuführung von Elektrizität, die vor ihrer Vereinigung in ihnen frei vorhanden war, wieder in den Zustand zurückversetzt, den sie vor ihrer Vereinigung hatten. Der Bestandteil, der bei der elektrochemischen Zersetzung sich die negative Elektrizität aneignet, wird infolge des Ausgleichbestrebens der Elektrizitaten vom positiven Poldraht angezogen und scheidet sich an ihm ab. Geht dieser Körper mit einem anderen eine Verbindung ein, so ist er ebenfalls negativ elektrisch. Es giebt also schon das Verhalten der Körper in Bezug auf die elektrischen Poldrähte ein Kriterium für ihr Verhalten bei chemischen Verbindungen; so ist Sauerstoff negativ gegen Wasserstoff und Metalle, die letzteren hinwiederum positiv gegen Sauerstoff u. s. w. Die elektrochemische Zersetzung selbst findet nach Davy nur an den Stellen statt, an denen die Poldrähte in die Flüssigkeit tauchen. Sie geht nicht durch die letztere selbst hindurch und ist lediglich ein lokaler Vorgang, eine Ansicht, die mit den Ansichten von Fourcroy und Grotthuss in ihren Grundzügen übereinstimmt.

Die Davy'sche Theorie hatte viel Anziehendes für sich und sie erregte gewaltiges Aufsehen unter den Zeitgenossen. Nur wenige, wie z. B. Wollaston, wagten ihr entgegenzutreten, und sie erhielt sich so lange in fast unumschränkter Herrschaft, bis Berzelius seine elektrochemische Theorie aufstellte, jene Theorie, von der Davy verschleiert andeutete[18]), dass sie auf der seinigen fusse, eine Andeutung, die Berzelius wohl verstand und der er unter Hinweis auf frühere Veröffentlichungen[19]) entgegentrat[20]).

Zu der allgemeinen und — wie man fast zu behaupten versucht sein möchte — unbesehenen Annahme der Davy'schen Theorie trug nicht zum mindesten der gewaltige suggestive Einfluss ein erkleckliches bei, den

---

[17]) Elements of chemical philosophy, London. 1812.

[18]) Davy, On the relations of electrical and chemical changes. Phil. Trans. 1826.

[19]) Jahresbericht über die Fortschritte der Physik und Chemie. VIII. 21.

[20]) Gehlen's Journ. der Chemie. 1803. I. 115 bis 149.
Berzelius' Afhandling i Fysik. 1806. 1—38.
Gilbert's Annal. 27. 270.

die experimentellen Versuche Davy's in ihren imponierenden Resultaten ausübten. Diesem Einflusse konnte man sich nur schwer entziehen, und man glaubte vielfach, Alles, was von einem so erfolgreichen Forscher herstamme, als eine Art von Axiom annehmen zu dürfen. Dass diese Theorie aber zum grossen Teil jeglicher experimentellen Grundlage entbehrt und dass sie in ihren Folgerungen in weitgehendster Weise auf reiner Spekulation beruht und dass bei ihr der Einfluss der Naturphilosophie eine bedeutende Rolle spielt, wurde nur von wenigen erkannt. Soweit hatte die Naturphilosophie die Geister jener Zeit in ihrem Denken beeinflusst! Zu diesen wenigen, welche die Davy'sche Theorie richtig charakterisieren, gehört Whewell, der sich über dieselben folgendermassen äussert[21]): »Obschon dies (die Davy'sche Theorie) der Ausdruck, in hinlänglich bestimmten Worten, von der grossen Entdeckung jener Epoche ist, so wurde dieselbe doch zu der Periode, von der wir hier sprechen, mehr gemutmasst, als wirklich bewiesen. Wir werden vielmehr finden, dass weder Davy, noch sein Nachfolger selbst eine längere Zeit nachher sie mit derjenigen Klarheit aufgefasst haben, durch die jede Entdeckung erst ihre eigentliche Vollendung erhält.« Diese Aeusserung eines vorurteilsfreien Kritikers ist um so bemerkenswerter, als man auch in jener Zeit, in der sie niedergeschrieben wurde (1841) sich weder von naturphilosophischer Intuition, noch von suggestiver Beeinflussung durch grosse Namen freigemacht hatte. So werden wir später sehen, dass die Berzelius'sche Theorie auch dann noch als die allgemein richtige galt, als die Faraday'sche schon lange erschienen war, und dass dieser Einfluss der Davy'schen und Berzelius'schen Theorien sich bis in die sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts hinein erstreckte.

Wir werden später auch sehen, dass es in erster Linie Faraday's kritischer Geist war, der die Schwächen und Fehler der Davy'schen Anschauung richtig erkannte und der sie in nüchternen und schonungslos folgerichtigen Ueberlegungen auf ihr wahres Mass zurückführte. Eine Stelle aus Faraday's Ausführungen sei jedoch hier schon wiedergegeben, die in vortrefflicher Weise die Davy'sche Theorie kritisiert[22]). »Obgleich die in Davy's Abhandlung im Jahre 1806 aufgestellten Gesichtspunkte von höchstem Werte sind, so wird doch die Weise, in der die Wirkungen stattfinden, nur sehr allgemein dargestellt und zwar tatsächlich so allgemein, dass man daraus nicht weniger als ein ganzes Dutzend von verschiedenen Schematen der elektrochemischen Wirkung herleiten kann; diese Schemata können alle untereinander wesentlich verschieden sein und trotzdem mit der gegebenen allgemeinen Darstellung durchaus sehr wohl übereinstimmen.« Diese Ansicht wird dann in der That von Faraday an zwölf Beispielen erörtert.

Wir übergehen nun die nie von irgend welchem Einfluss gewesene 1812 aufgestellte Schweigger'sche Theorie, die sich nur dadurch auszeichnet, dass sie in den kleinsten Teilen eines Körpers Pole und an jedem dieser Pole verschieden grosse Intensitäten freier Elektrizität annimmt, und die dadurch gewissermassen eine Vorläuferin der Berzelius'schen Theorie wird, der wir uns nunmehr zuwenden.

Die Aufstellung der Berzelius'schen Theorie erfolgte successive in den Jahren 1813—1819. In dem letztgenannten Jahre liegt sie vollendet vor, und wir halten es daher für das Richtigste, wenn wir sie zusammengefasst nach der zweiten Auflage seines Lehrbuches wiedergeben, und zwar nach den Uebersetzungen von K. A. Blöde und K. Palmstedt (I. und II. Bd.) sowie nach derjenigen von Wöhler (III. und folgende Bände). Die elektrochemische Theorie von Berzelius wird aber erst dann in allen ihren Einzelheiten vollkommen verständlich, wenn man sich mit seinen Anschauungen über die Elektrizität und ihre Eigenschaften und Erscheinungen im allgemeinen bekannt gemacht hat. Wir geben daher zunächst diese Anschauungen, soweit sie zum Verständnis der elektrochemischen Theorie selbst nötig sind, nachstehend wieder: Diese Erörterungen beziehen sich zum Teil auf die Natur der elektrischen Entladungen, zum Teil auf die elektrischen, resp. galvanischen Säulen, zum Teil auf die Veränderung der Flüssigkeiten unter dem Einfluss des galvanischen Stromes und endlich zum Teil auf chemische Wirkungen des galvanischen Stromes, und sie bilden gewissermassen die Basis, auf der sich dann die elektrochemische Theorie selbst aufbaut.

Ueber die vorgenannten elektrischen Erscheinungen schreibt Berzelius:[23])

p. 70: »Ein starker elektrischer Schlag, der

[21]) Whewell, Geschichte der induktiven Wissenschaften, übers. von J. J. von Littrow, Stuttgart. 1841. Bd. 3. S. 188.

[22]) Researches on Electricity. 1. Ausgabe. S. 482.

[23]) Lehrbuch der Chemie. B. I. S. 70, 98, 105, 108.

durch Wasser geleitet wird, versetzt einen kleinen Teil davon augenblicklich in Gasgestalt, wodurch das übrige Wasser weit umhergeworfen wird.

Bei diesen Versuchen verdient bemerkt zu werden, dass die Elektrizitäten im Augenblicke der Entladung, d. h. sobald sie aufhören, sich als Elektrizität zu äussern, als Licht und Wärme zu erscheinen, oder diese hervorbringen. Die Erscheinung des Feuers bei elektrischen Ausladungen wird nur dann wahrnehmbar, wenn der Körper, durch welchen die Entladung geschieht, im Verhältnis der Menge von Elektrizität, welcher er entladet, eine geringe Capazität besitzt. Daher bemerkt man bei grossen Ausladern keine Erhöhung der Temperatur; kleinere aber werden warm, und ganz feine werden, nach dem Grade ihrer Feinheit, glühend, schmelzen oder verwandeln sich in Gas. Das Feuerphänomen nimmt in demselben Verhältnisse an Intensität zu, als der entladende Körper für den Durchgang der Elektrizitäten unzureichend ist, auf dieselbe Weise, wie ein Stückchen Feuerschwamm im Focus eines Brennspiegels entzündet wird, während ein unpoliertes Stückchen Eisen von einem oder mehreren Lothen in der Zeit, welche zum Anzünden des Schwammes erforderlich ist, durchaus nicht bis zu einem durch das Thermometer bestimmbaren Grade erwärmt werden kann.«

p.98: »Oersted hat bewiesen, dass mechanische Ungleichheiten bei verschiedenen Stücken des nämlichen Metalls schwache elektrische Wirkungen zwischen diesen Stücken hervorbringen können, als wären sie verschiedene Metalle. Wenn z. B. zwei Zinkscheiben von verschiedener Breite in eine schwach saure Flüssigkeit hineingetaucht werden, so wirkt, wenn man sie in metallische Berührung bringt, die breitere Scheibe wie Kupfer gegen die weniger breite. Ist aber die Säure stark, oder ihre Wirkung durch Erwärmung verstärkt, so verhält sich die breitere Scheibe umgekehrt wie Zink gegen die schmälere, die dann wie Kupfer wirkt. Wenn von zwei gleichen Scheiben, die eine durch vorheriges Eintauchen in eine Säure angefressen und rauh ist, so verhält sich diese wie Zink gegen die andere, deren glatte Oberfläche wie Kupfer wirkt.

Die verschiedenen Dimensionen der elektrischen Säule bringen, unter übrigens gleichen Umständen, auch verschiedene Wirkungen hervor. Diese Dimensionen beziehen sich 1. auf die Grösse der von den entgegengesetzten elektrischen Metallen berührten Oberfläche der Flüssigkeit und 2. auf die Anzahl der zusammengestellten Plattenpaare.

In demselben Verhältnisse, in welchem die Oberfläche der Flüssigkeit zunimmt, vermehrt sich auch die elektrische Wirksamkeit der Säule, d. h. ihr Vermögen, die Flussigkeit zu zersetzen, das Feuerphänomen hervorzubringen etc. Dagegen brauchen sich die Metalle, im Verhältnisse gegen die Flüssigkeit nur auf einer sehr kleinen Oberfläche zu berühren, bei Säulen von kleinen Platten bedarf es daher nur eines Punktes, bei grösseren dagegen einer etwas grösseren Beruhrungsfläche, damit die zwischen den Metallen entladene Elektrizität ungehindert übergeführt werden kann.

Man kann sich die Wirkung dieser Dimensionen leicht durch ein Beispiel versinnbildlichen. Wenn man zehn völlig gleiche Säulen hat, und man lässt sie sämtlich mittelst ihrer verschiedenen Leiter durch eine und dieselbe Portion Wasser sich entladen, so wird die Menge Sauer- nnd Wasserstoffgas, welche durch Zersetzung des Wassers von allen 10 Säulen entwickelt wird, auch zehnmal so gross, als von einer einzigen derselben sein. Lässt man hierauf die einzelnen Leitungen der gleichnamigen Pole zu einem einzigen verbinden, so wird, (wenn man nicht den gemeinschaftlichen Leiter zu schwach macht), dasselbe erfolgen, und es ist klar, dass ein ganz gleicher Erfolg statthaben würde, wenn jede einzelne Platte eine zehnmal grössere Oberfläche hätte, und alle zehn Säulen eine einzige ausmachten. Man hat dies noch vollständiger auf folgende Art bewiesen: Wenn z. B. 50 Paar Platten, jede von 16 Quadratzoll Oberfläche, bei ihrer Entladung etwa 2 Zoll eines sehr feinen Stahldrahtes verbrennen, so werden von 32zölligen Platten 4 Zoll, von 64zölligen 8 Zoll Draht usw. verbrannt.

Man hat Platten von mancherlei Dimensionen versucht und immer gefunden, dass mit ihrer Grösse auch die Wirksamkeit zunimmt.

Die zweite Dimension der Säule bezieht sich auf die Anzahl der Plattenpaare. 'Wenn man in dem oben gegebenen Beispiele von 10 gleichen Säulen alle zehn durch ihre entgegengesetzten Pole mit einander verbindet, so dass sie eine einzige, 10mal mehr Platten enthaltende Säule ausmachen, so ist diese Säule von weit stärkerer Kraft, als eine einzige von diesen zehn Säulen. Allein diese Kraft äussert sich nicht etwa vorzüglich stark in den chemischen Wirkungen, sondern vielmehr vornehmlich in denjenigen Erscheinungen, die sich auf die höhere In-

tensität der verteilten Elektrizität beziehen; so treibt sie z. B. die Kugeln des Elektrometers stärker auseinander und gibt einen weit heftigeren Schlag, als eine einzige Säule mit zehnmal grösseren Platten. Diesem allen liegt die Ursache zu Grunde, dass die Intensität der Ladung auf die oben gezeigte Art und Weise mit der Anzahl der Plattenpaare zunimmt, d. h. dass die Elektrizität sich mit grösserer Kraft zu entladen strebt.

(Fortsetzung folgt.)

VORRICHTUNGEN ZUR ELEKTROLYSE DES WASSERS.

Von *L. Tiersot*[1]).

Seitdem man im Stande ist, den elektrischen Strom billig zu erzeugen, hat man auch die Elektrolyse des Wassers zur industriellen Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff benutzt. Die meisten bisher benutzten Apparate zeigen jedoch mancherlei Nachteile: sie nehmen viel Platz ein und erfordern ein umständliches System von Isolatoren, Verbindungen und Gasleitungen.

Die von der Firma **Siemens & Halske**, sowie der Maschinenfabrik Oerlikon zu beziehenden Apparate (Fig. 143) zeichnen sich hingegen durch ihren einfachen Bau aus und bieten auch noch den Vorteil, dass sie

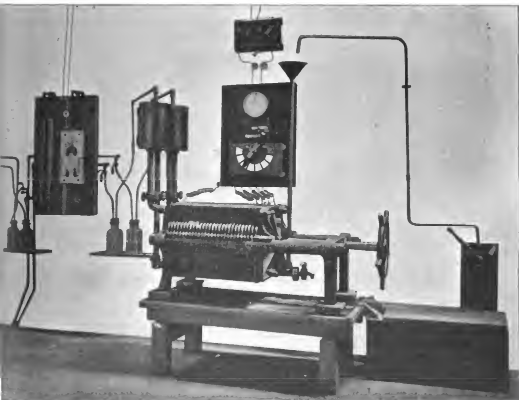


Fig. 143. Elektrischer Wasserzersetzungs-Apparat für 65 Volt, 30 Amp. und für eine Leistung von 0,330 m³ Wasserstoff und 0,65 m³ Sauerstoff pro Stunde.

[1]) »La Machine«, Genf; V, pp. 7—9 und 33 bis 34, 1903.

ausserordentlich sicher arbeiten und nur geringer Ueberwachung bedürfen. Dieselben verbrauchen, je nach ihrer Grösse, bis 30 Pferdekräfte und mehr; sie lassen sich direkt mit Gleichstrom von bis 250 Volt speisen.

Die Elektrolysatoren bestehen aus einer gewissen Anzahl einzelner Kammern. Die Elektroden (Fig. 145) sind gusseiserne Platten; dieselben werden vermittelst widerstandsfähiger Scheidewände isoliert, die zugleich zur Dichterhaltung der Kammern dienen. Die an der Oberfläche der Elektroden gebildeten Gase entweichen durch in den Platten angebrachten Oeffnungen. Diese Oeffnungen stehen mit zwei Längskanälen in Verbindung, welche die Gase nach den Separatoren leiten, woselbst sich die Trennung von Flüssigkeit und Gasen vollzieht; die Flüssigkeit wird durch eine einzelne Leitung nach den Kammern zurückgeschafft. Wenn der Strom durchgeht, stellt sich ein kontinuierlicher Kreislauf des Elektrolyten ein. Was letzteren

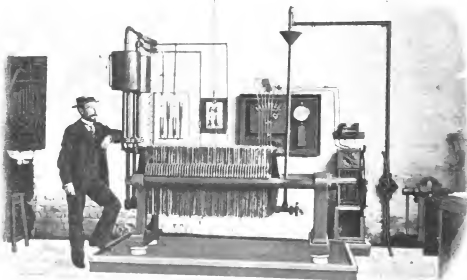


Fig. 144. Elektrischer Wasserzersetzungs-Apparat auf Fundament montiert und im Betrieb.

anbelangt, so besteht er aus einer 10 prozentigen Lösung von Kaliumkarbonat in destilliertem Wasser: durch den Strom wird er in keiner Weise verändert, nur muss das zersetzte Wasser durch Nachfüllen von destilliertem Wasser ersetzt werden. Bei der gewöhnlichen Konstruktion der Elektrolysatoren erhält man die Gase unter konstantem Druck, der bis $2^1/_2$ Meter Wasser betragen kann. Die Reinigung ist ausserordentlich einfach und schnell auszuführen; bei ununterbrochenem Funktionieren muss eine solche ungefähr alle acht Wochen erfolgen. Abgesehen von dem Ersatz des zersetzten Wassers, erfordern die Apparate keinerlei Bedienung.

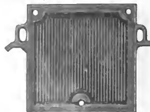


Fig. 145. Elektrodenplatte.

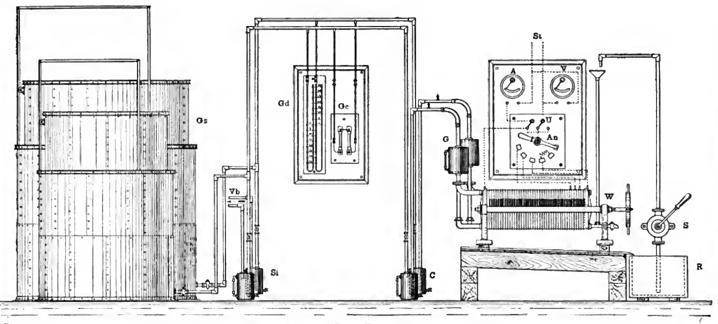


Fig. 146.

Schematische Darstellung einer Anlage für elektrolytische Wasserzersetzung.

A, Ampèremeter; An, Anlasser; C, Reiniger; G, Separator; Gc, Kontrollapparat für die Reinheit der Gase; Gd, Gasdruckmesser; Gs, Gasometer; R, Reservoir; S, Pumpe; Si, hydraulischer Verschluss; St, Leitungen; U, Kommutator; V, Voltmeter; W, Elektrolysator; Vb, Werkstattleitung.

Die Elektrolysatoren zersetzen 134 Gramm Wasser pro Kilowattstunde und stellen 168 Liter Wasserstoff und 84 Liter Sauerstoff dar. Wenn man mit erwärmtem Elektrolyten arbeitet, erhöht sich die Leistung um 8 %. Die Apparate halten ohne Schaden eine zeitweise Ueberlastung von 25 % aus.

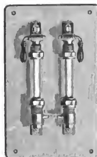


Fig. 147. Kontrollapparat für die Reinheit der Gase.

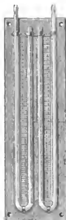


Fig. 148. Gasdruckmesser.

Was die Reinheit der Gase anbelangt, so beträgt diese beim Sauerstoff im Mittel 97 %; die Verunreinigung besteht aus einem Gemisch von Wasserstoff und einer kleinen Menge Kohlenoxyd. Der Wasserstoff enthält 1 % Sauerstoff. Vermittelst einer einfachen Vorrichtung kann man jedoch die Gase auch ganz rein erhalten.

Die Stromspannung beträgt etwa 2,7 Volt pro Kammer, bei erwärmtem Apparate hingegen nur 2,3 Volt. Die Maximaltemperatur von 60° wird nach 8 stündigem Betriebe erreicht.

Wie aus der Zeichnung (Fig. 146) ersichtlich, münden die Leitungen nach einem Schaltbrett aus, auf dem ein bipolarer, umschaltbarer Stromunterbrecher, ein Ampèremeter, ein Voltmeter und eine Anlassvorrichtung angebracht sind. Vermittelst letztgenannter Vorrichtung kann man eine gewisse Zahl von Kammern ein- und ausschalten; zu diesem Zwecke sind die betreffenden Elektrodenplatten mit Kontakten versehen, die ihrerseits wieder an den entsprechenden Kontakten der Vorrichtung befestigt sind. Unter Umstanden kann es angebracht sein, eine Abänderung derart zu treffen, dass zwei oder mehr Kammern zugleich ein- und ausgeschaltet werden können. Der Inhalt des Apparates kann in einen



Fig. 149. Lötrohrflamme mit regulierbarem Mischhahn.

Behälter entleert werden, in dem auch das zum Nachfüllen bestimmte destillierte Wasser untergebraeht wird. Die Füllung erfolgt mittelst einer kleinen Pumpe.

Die Leitungsröhren sind durch den Elektrolysator von der Erde isolierende



Fig. 150. Wasserstoffglühlampe.

Gummischläuche mit den Separatoren verbunden. Das fortgeführte Wasser wird in hydraulischen Verschlüssen kondensiert, von wo aus die Leitungsröhren nach den Gaso-

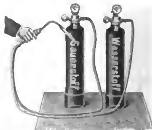


Fig. 151. Löten mit Sauerstoff und Wasserstoff.

metern gehen. Die Röhren der Laboratorien und Werkstätten sind an einer einzigen bestimmten Stelle eingeschaltet; dieselben enthalten gleichfalls einen hydraulischen Verschluss. Direkt hinter den ersten hydraulischen Verschlüssen sind der Kontrollapparat für die Reinheit der Gase (Fig. 147), sowie die Wassermanometer (Fig. 148) eingeschaltet. Die Elektrolysatoren sind auf einem Gestell angebracht, das gewöhnlich aus Holz, bei den grössten Apparaten hingegen aus Mauerwerk besteht. Die Fabrik giebt die für Einrichtung und Ueberwachung jedes Apparates nötigen Vorschriften im einzelnen an.

Wenn man die auf diesem Wege dargestellten Gase zur Erzeugung hoher Temperaturen, z. B. zum Schmelzen von Platin und anderen Metallen sowie schwer schmelzbaren Legierungen, verwenden will, muss man sie natürlich gleichzeitig benutzen; dasselbe gilt auch vom Drummond'schen Kalklicht, sowie vom Hart- und Weichlöten. Besonders finden sie beim Bleilöten in Schwefelsäurefabriken und bei der Selbstlötung von Kupfer und anderen Metallen in Uhrmacherkunst, Präzisionsmechanik und Goldschmiedekunst Verwendung. In jüngster Zeit ist man dazu übergegangen, die Knallgasflammen (Fig. 149) zum Hartlöten von Aluminium und Eisen, sowie zum teilweisen Enthärten von Panzerplatten zu verwenden.

Der Sauerstoff allein findet mancherlei Anwendungen in der chemischen Industrie, bei der Fabrikation und Läuterung des Stahls, in der Laboratoriumpraxis sowie in der Medizin. Der Wasserstoff allein wird zum Füllen von Luftballons sowie bei der Beleuchtung mit Gasglühlicht verwandt (Fig. 150).

Die Knallgasflamme hat vor dem elektrischen Bogen den Vorteil voraus, dass sie sich leichter regulieren lässt und farblos ist. Bekanntlich kann man den Gaszutritt derartig regulieren, dass man entweder eine oxydierende oder eine reduzierende Flamme erhält.

Der sehr erhebliche Wärmeeffekt der Flamme ermöglicht die schnelle Ausführung von Hartlötungen an umfangreichen Stücken; das Verfahren ist besonders zum Nachlöten von fehlerhaften Lötstellen geeignet, wobei es nicht erforderlich ist, das ganze Stück zu erwärmen.

Beim Löten von Bleiplatten in chemischen Fabriken, sowie beim Montieren von Akkumulatoren gewährt dieses Verfahren eine Ersparnis von 50 % Gas und arbeitet in der halben Zeit gegenüber der Anwendung von chemisch dargestelltem Wasserstoff.

ELEKTRISCHE BLEICHE

NACH DEM VERFAHREN HAAS UND DR. OETTEL.

Von der elektrolytisch gewonnenen Bleichflüssigkeit weiss man schon lange, dass sie wesentlich günstigere Resultate als Chlorkalklauge ergiebt; die allgemeinere Einführung der elektrischen Bleiche scheiterte nur an der Apparatenfrage.

Neue Bleichverfahren machten es wünschenswert, noch stärkere Bleichlaugen herzustellen, als dies die Elektrolyseure älterer Type zuliessen. Diesen Wunsch der Technik hat die Elektrizitätsgesellschaft Haas & Stahl in Aue (Sachsen) mit dem neuen Elektrolyseur erfüllt und zwar in viererlei Hinsicht:

1. Im Gegensatz zu den bisherigen Apparaten, welche 3 - 4 grammige Laugen lieferten, produziert der neue Elektrolyseur nach Belieben Bleichlaugen bis zu 20 und mehr Gramm aktiven Chlors pro Liter.
2. Die Salzausnutzung ist mehr als doppelt so gross, wie bisher.
3. Der Kraftbedarf ist im Verhaltnis zur Chlorproduktion geringer und
4. Das elektrolytisch erzeugte Chlor ist um mehr als die Halfte billiger geworden, und heute wesentlich billiger als Chlorkalk.

Als Schaltungsweise wurde von Anfang an, auch bei den alteren Apparaten, die des leichteren Verständnisses halber hier in Kürze beschrieben seien, das System der doppelpoligen Elektroden gewählt, weil dasselbe die grosse Annehmlichkeit bietet, dass man am ganzen Apparat nur zwei Kontakte in Ordnung zu halten hat. Diese Schaltungsweise hat sich bewährt. Die Elektroden des Apparates bestehen aus einer kohleähnlichen präparierten Masse und zwar werden die Endelektroden von zwei dicken, vertikal eingesetzten Platten gebildet, die Zwischenelektroden von ca. 1 cm dicken Platten, die quer in die Vertikalnuten des Apparates

eingeschoben werden. Konstruktiv steht nichts im Wege, auch Platinelektroden einzubauen. Die Zwischenelektroden füllen nicht die ganze Höhe des Apparates aus, sondern jede Plattengruppe ruht auf einem nicht leitenden Steg und wird von einem ebensolchen über das Flüssigkeitsniveau hinaus verlängert. Diese Anordnung hat einen doppelten Zweck: einmal wird am Boden jeder Kammer ein toter Raum gebildet, in welchem sich Schlamm und sonstige Unreinlichkeiten des denaturierten Salzes ohne Schaden für den Elektrolyseur bis zur nächsten Reinigung ansammeln können, dann aber werden die Elektroden auch völlig unter dem Flüssigkeitsspiegel gehalten, sodass selbst diejenigen Chlorblasen, welche sich am obersten Teil der Elektroden entwickeln, erst noch einen Weg durch die Flüssigkeit zurücklegen müssen, ehe sie in die Luft entweichen können, sodass sie von der Flüssigkeit völlig absorbiert werden; hierdurch arbeitet der Apparat ganz geruchlos, ohne die Umgebung durch Chlorgase zu belästigen. Die als Elektrolyt benutzte Kochsalzlösung wird in einer Stärke von 4—6 Grad Bé. in die erste Kammer eingeführt und durchläuft sämtliche Kammern im vertikalen Schlangenweg, indem sie das eine Mal unter einer Zwischenwand, das andere Mal über dieselbe in die nächste Kammer tritt. Aus der letzten Kammer läuft sie als fertige Bleichlauge in ein Sammelgefass, wo sie dem Salz entstammende kleine Unreinlichkeiten absetzt, um dann ihrer weiteren Verwendung zugeführt zu werden. Am Einlauf und Auslauf des Elektrolyseurs befindet sich je ein Thermometer zur Beurteilung des Gehaltes der erzielten Bleichlauge. Während die Lauge den Apparat durchfliesst, wird sie nämlich nicht nur chemisch verändert, sondern auch erwärmt; erfahrungsgemäss entspricht einem gewissen Hypochloritgehalt, welchen die Salzlösung während des Durchlaufs erworben hat, eine bestimmte Temperaturzunahme, sodass man den richtigen Laugendurchfluss einfach nach der Differenz der beiden Thermometerstände einstellen und regulieren kann. Die nachstehende Figur zeigt den Apparat in der Ansicht (Fig. 152).

Wie man bemerkt, ist er drehbar in einem eisernen Gestell gelagert; macht sich eine Reinigung von angesammeltem Schlamm nötig, so dreht man den Apparat mittels des auf der rechten Seite der Abbildung sichtbaren Hebels nach Zurückziehen des Vorsteckers aus seiner vertikalen Lage um reichlich 90°, spült mit einem Wasserstrahl die einzelnen Kammern aus, dreht ihn wieder



Fig. 152. Ansicht des Apparates.

zurück und die Arbeit kann von neuem beginnen. Diese bequeme Reinigung ohne irgend welches Auseinandernehmen des Apparates hat sich sehr gut bewährt. — Sind Elektroden schadhaft geworden, so wird die betreffende Elektroden-Wand herausgezogen, die neuen Elektroden eingeschoben und der Apparat ist wieder betriebsfertig. Da die präparierten Elektroden eine lange Lebensdauer haben (ca. $1^1/_2$ Jahre), so kommt das Auswechseln nicht oft vor, es bildet auch weder eine nennenswerte Betriebsstörung, noch grössere Unkosten.

Der beschriebene Apparat wird meist für 65, 110, 120, 220 und 240 Volt ausgeführt, weil der Anschluss vielfach an vorhandene Lichtmaschinen erfolgt. Es ist der reine Zufall, dass der erste Apparat für eine Lauge von 3 Gramm bleichenden Chlors pro Liter verlangt wurde und dass das für diese Leistung ausgearbeitete Modell rasch Anklang fand. Stärkere Laugen kamen damals (1897) nicht in Frage, die dreigrammige Lauge wurde meist noch stark verdünnt, z. T. bis herab auf 0,1 Gramm. Allmählich aber stellte man höhere Anforderungen, es wurden neue Bleichprozesse ausgearbeitet, neue Stoffe sollten gebleicht werden, die wesentlich schwieriger zu behandeln sind, als Baumwolle, kurz, der Chlorgehalt der Bleichlaugen sollte auf 5—8, ja sogar 10 Gramm erhöht werden. Der nächstliegende

Gedanke, die Lauge langsamer durch den Apparat fliessen zu lassen, erwies sich als undurchführbar, da sich hierbei infolge der grösseren Erwärmung der Lauge statt Hypochlorit zum Teil auch Chlorat bildete, welches für Bleichzwecke unwirksam ist; es mussten also Einrichtungen getroffen werden, welche die Steigerung der Temperatur des Elektrolyten während der Elektrolyse nur auf eine bestimmte nützliche Höhe zuliessen. Andere Konstrukteure benutzen, um diesen Zweck zu erreichen, Centrifugalpumpen, welche die Laugen aus einem gekühlten Vorrats-Gefäss so oft durch den Apparat treiben, bis die gewünschte Chlorstärke erreicht ist.

Bei den vorliegenden Apparaten kommt ein ganz anderes Prinzip zur Anwendung, um stetig gekühlte Lauge zuzuführen, ohne irgend welche äussere mechanische Kraft. Es wird der bei der Elektrolyse entwickelte Wasserstoff benutzt, um völlig automatisch, ohne Regulierung, ohne Wartung, ohne alle Kosten die beständig gekühlte Lauge durch den Elektrolyseur zu führen. Die beistehende Abbildung 153 zeigt die Ausführungsform des neuen Elektrolyseurs für starke Laugen. Die Anordnung (D. R. Patent 114739) ist im Prinzip folgende:

Der eigentliche kastenförmige Elektrolyseur, welcher im Aufbau der Elektroden

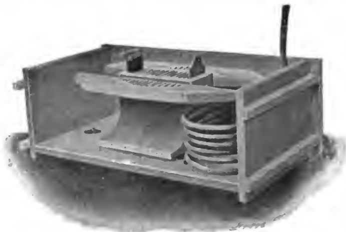


Fig. 153. Neuer Elektrolyseur für starke Laugen.

ganz dem früher beschriebenen entspricht, ist völlig in das Vorratsgefäss für die Lauge eingebaut. Die einzelnen Kammern sind gegeneinander abgeschlossen, haben aber am Boden eine Oeffnung, durch welche der Inhalt jeder Kammer mit der Füllung des äusseren Vorratsbehälters kommuniziert. In der Nähe des oberen Randes hat ausserdem jede Kammer ein Ueberlaufrohr, welches ebenfalls in den Laugenbehälter mündet. Der letztere wird soweit mit Salzlauge gefüllt, bis diese innerhalb und ausserhalb des Elektrolyseurs die Ueberlaufrohre erreicht. Stellt man jetzt den Strom an, so steigt unter heftigem Aufschäumen die Flüssigkeit in den Kammern und läuft durch die Rohre konstant über, unter gleichzeitigem Nachsaugen frischer Lauge durch die Bodenöffnung. Der Vorratsbehälter und die Kammern bilden ein System kommunizierender Gefässe, wobei sich in ersterem eine massive Laugensäule bildet, während die letzteren ein Gemisch von Lauge und Wasserstoffblasen enthalten. Da dieses natürlich spezifisch leichter ist, so will sich zur Erzielung des Gleichgewichtes in den Kammern eine höhere Säule einstellen, die sich aber infolge der Ueberlaufrohre nicht halten kann. Solange sich also Wasserstoff entwickelt, herrscht nie hydrostatisches Gleichgewicht, sondern die Lauge wird sehr lebhaft durch die Kammern des Elektrolyseurs hindurchgetrieben; an den mitgerissenen feinen Wasserstoffbläschen erkennt man auf weite Strecken die lebhafte Laugenbewegung und -Mischung im Vorratsgefäss, welche noch dadurch unterstützt wird, dass der Auslauf an Orte dirigiert wird, welche vom Einlauf möglichst abgelegen sind. Thatsächlich herrschen während der ganzen Arbeitsdauer an den verschiedenen Stellen des Behälters nur geringe Verschiedenheiten im Chlorgehalt, ein Be-

weis für die vorzügliche Wirksamkeit der Anordnung. — Im Laugenbehälter liegt ferner noch eine Kühlschlange, welche die Temperatur der Lauge unter 24 Grad Celsius hält. Da das Kühlwasser völlig rein, also für jede Verwendung benutzbar bleibt und alle Be-

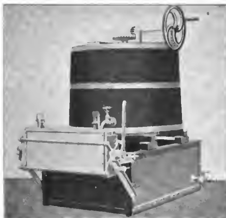


Fig. 154. Anlage komplett für Dampfwäscherei und Neubleichen kleinsten Umfanges.

triebe, welche Bleichapparate brauchen, auch einen grösseren Wasserkonsum haben, so reduzieren sich die Kosten für die Kühlung auf den Anschaffungswert der Bleischlange.

Diese Elektrolyseure können den verschiedenen Anforderungen an Salz- und Kraftverbrauch leicht angepasst werden. Für Länder mit hohen Salzpreisen wird bei der Konstruktion der Apparate auf möglichste Ausnutzung des Salzes Rücksicht genommen, bei billigem Salz dagegen wird der Kraftverbrauch erniedrigt. In beiden Fällen lässt sich die Leistung des Apparates so normieren, dass ein wirtschaftlicher Chlorpreis erzielt wird. Berücksichtigt man, dass die Apparate anderer Konstrukteure kraftraubende Pumpen und Kühl-Maschinen brauchen, deren Betriebsspesen jedoch in der Kostenberechnung meist nicht figurieren, so dürfte der Preis des mit diesen Apparaten erzeugten Chlors sehr hoch werden. Allgemein gültige Zahlen für die Kosten von 1 Kilo bleichenden Chlors lassen sich schwer angeben, weil die Preise für Salz und Kraft überall verschieden sind. An dem einen Ort wird man billiger arbeiten, wenn man das Salz schont und mehr Kraft opfert, am anderen ist wieder die Kraft das wertvollere und der Salzkonsum kommt weniger in Frage.

Mit den ersten Exemplaren der neuen Apparate wurde in zehnstündigem Betrieb bei durchschnittlich 68 Amp. Stromverbrauch 8,4 kg Chlor erzielt in Form einer Lauge von 10,6 g Gehalt pro Liter, dabei belief sich der Kraftbedarf pro Kilogramm Chlor bei einer Konzentration von 3,0 g auf 5,4 PS-St, bei der Endkonzentration von 10,6 g auf 12,3 PS-St. (Bekanntlich wird die Hypochloritbildung bei steigendem Gehalt immer ungünstiger, weil die durch Reduktion, Wasserzersetzung und Chloratbildung bedingten Verluste immer grösser werden. Dieselbe Menge Chlor muss sich naturgemäss bei einer Konzentration von 3 g pro Liter im Kraftbedarf billiger stellen, als bei 6 g, und hier wieder noch nicht so teuer, als bei 10 g oder noch höheren Stärken.)

Die Ergebnisse schnellten ganz bedeutend in die Höhe, als es gelang, einen Fehler aufzufinden, welcher sich vorher immer der Wahrnehmung entzogen hatte. Die nachfolgende Tabelle I giebt über die Verhältnisse bei einem versandtfähigen Apparat Aufschluss.

Tabelle I. Konstanten des Apparates: 28 Kammern, 60 A., 115 V.
Lauge: 840 Liter Kochsalzlösung von 15° Bé.

Stunden	°C.	A.	V.	PS-St.	Bleich. Chlor g pro Liter	Bleich. Chlor Gesamtmenge kg	Stromausbeute °/o	PS-St. pro 1 kg Cl.
1	17	61	116	9,6	2,55	2,14	95,0	**4,48**
2	22	63	116	19,5	4,59	3,85	82,4	**5,07**
3	23	62	115	29,2	5,90	4,95	72,1	**5,90**
4	23	61,5	116	38,9	7,41	6,22	68,2	**6,26**
5	23	62	117	48,8	8,82	7,41	64,8	**6,60**
6	23	61	117	58,5	10,50	8,82	61,9	**6,64**
7	23	62	117	68,4	11,22	9,43	59,1	**7,25**
8	23	61	117	78,1	12,30	10,32	56,7	**7,56**
9	23	61	117	87,8	13,35	11,21	54,8	**7,82**
10	23	61	117	97,5	14,31	12,00	52,8	**8,11**

Um den Einfluss der Salzkonzentration zu zeigen, seien noch die Resultate mitgeteilt, welche mit einem anderen Apparat der gleichen Type erzielt wurden: a) mit Lauge von 10° Bé., b) mit Lauge von 15° Bé., in beiden Fällen nach zehnstündiger Betriebsdauer.

Tabelle II.

	A.	V.	PS-St.	Bleich. Chlor g pro Liter	Bleich. Chlor Gesamtmenge kg	Stromausbeute %	PS-St. pro 1 kg *Cl.*
a)	40	110	60	8,97	6,73	44,7	**8,9**
b)	50	110	75	14,3	10,73	57,3	**7,0**

Wie man sieht, hat der Apparat mit der stärkeren Salzlauge infolge des verminderten inneren Widerstandes mehr Strom verbraucht, dafür aber in höherem Verhältnis Chlor produziert. Der Kraftverbrauch steigerte sich im Verhältnis 100 : 125, die Chlorproduktion aber wie 100 : 160! Wo der Salzpreis nicht geradezu abnorm hoch ist, wird man viel vorteilhafter arbeiten, wenn man mit stärkerer Salzlauge eine hohe Hypochloritkonzentration erzielt und die Lauge hinterher auf den gewunschten Gehalt verdünnt.

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet*, (Fortsetzung.)

Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

Kiliani'scher Ofen.

Derselbe ist für die Elektrometallurgie des Aluminiums bestimmt.

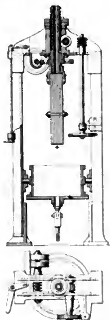


Fig. 155. Ofen Kiliani (1889).

Dieser Apparat ist im Jahre 1889 auf das Héroult'sche Verfahren angewandt worden und stellt eine Anordnung dar (Fig. 155), die der Anode eine pendelartige oszillierende oder kreisförmige Bewegung zu erteilen gestattet, um die Bildung von festen Krusten an der Oberfläche des Bades zu vermeiden; durch diese Krusten wird die Schmelzung nämlich erschwert.

Hall'scher Ofen.

Hall ist der erste, dem die Darstellung von reinem Aluminium durch Elektrolyse seiner geschmolzenen Salze gelungen ist; in den Vereinigten Staaten ist sein Verfahren noch das einzige angewandte.

Zu diesem Zwecke hat Hall eine gewisse Zahl von Oefen konstruiert, die sich unter drei Haupttypen zusammenfassen lassen.

Die Fig. 156 und 157 stellen die erste dieser Grundformen dar. Die Elektroden *CD* sind aus Kohle; das Gefäss *AA*, das den Elektrolyten enthalt, ist aus Thon oder Stahl; dasselbe ist im Inneren mit einer Kohlenschicht ausgekleidet, die es gegen die Korrosivwirkung der geschmolzenen Salze schutzt. Die Fig. 158 und 159 stellen zwei andere Formen des Hall'schen Ofens dar, mit und ohne Scheidewand.

Hall hat auch noch Ofenformen geschaffen (Fig. 160 und 161), bei denen das Gefass selbst eine Elektrode darstellt.

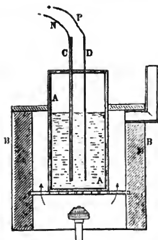


Fig. 156. Ofen Hall, 1. Type, Vertikalschnitt.

Diese Apparate sind alle zum Erhitzen eingerichtet; augenblicklich benutzen die die Patente Hall's verwertenden Werke einen Ofen, der die zum Erhalten der Elektrolyte in flüssigem Zustande erforderliche Wärme ausschliesslich dem Strom entlehnt.

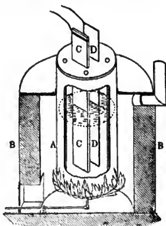


Fig. 157. Ofen Hall, 1. Type, Ansicht.

Fig. 162 giebt einen vertikalen Längsschnitt eines derartigen Ofens an; seine verschiedenen zugehörigen Teile sind folgende: *S*, ein Eisenblechmantel, *N*, der negative Leiter, *L*, eine Verkleidung aus Retortenkohle, die Anode; *P*, der positive Leiter; *A*, eine Schraubenklammer; *D*, ein Kupfer-

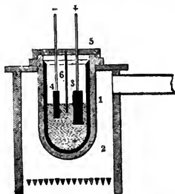


Fig. 158. Ofen Hall, 2. Type, mit Scheidewand.

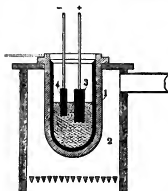


Fig. 159. Ofen Hall, 2. Type, ohne Scheidewand.

stab; *C*, die Anoden; *F*, der Elektrolyt, *E*, eine Schicht aus Retortenkohlenstaub.

Zu Anfang der Anwendungen dieses Ofens hat dieser keine Ausflussöffnung und

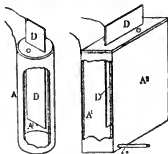


Fig. 160 und 161. Ofen Hall, 4. Type, Gefäss als Elektrode.

wurde das Metall vom Boden der Wanne vermittelst einer Tasche aus Gusseisen herausgenommen.

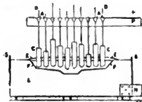


Fig. 162. Ofen Hall.

Gegenwärtig soll das Metall, wie bei den Kathodenöfen, die in der Aluminiumindustrie Verwendung finden, durch eine Ausflussöffnung aus dem Ofen entnommen werden.

Gooch'scher Ofen [17].

Bis jetzt war der benutzte Elektrolyt eine Mischung von Alkali-, Erdalkali- und Aluminiumfluoriden und Choriden, die Thonerde in Lösung oder in Suspension enthielten.

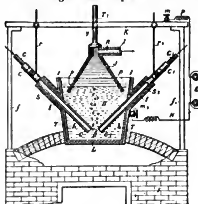


Fig. 163. Ofen Gooch.

Fig. 163 zeigt den zu diesem Zwecke verwandten Apparat.

T ist eine Eisenwanne, deren Boden und Wände bis zur Höhe der Anoden mit einer Kohlenschicht bekleidet sind.

Die Wände oberhalb der Anoden und die Röhren *SS'*, durch die die Anoden *CC'* hindurchgehen, sind mit einer Schicht Thonerde bedeckt, die die Anoden von der als Kathode dienenden Wanne isoliert.

Die Anoden sind hohl und mit Röhren *GG* versehen, die zum Einführen von Schwefelkohlenstoff dienen. Diese Verbindung hat den Zweck, die in dem aus einer Mischung von Aluminiumfluorid und Natriumchlorid bestehenden Elektrolyten suspendierte Thonerde in Aluminiumsulfid zu verwandeln. Dieses wird nach und nach elektrolysiert, und das Metall sammelt sich auf dem Boden der Wanne an.

Borchers'scher Ofen.

Neben einem für die Elektrometallurgie des Aluminiums zu benutzenden Ofentypus, der schon beschrieben worden ist, hat Borchers einen für die Elektrometallurgie des Zinks bestimmten Apparat konstruiert.

Als Elektrolyt kommt das geschmolzene Chlorid dieses Metalls zur Verwendung; dasselbe fängt bei einer unterhalb der Schmelztemperaturen von Blei und Zink liegenden

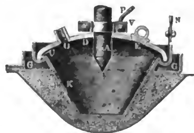


Fig. 164. Ofen Borchers.

Temperatur zu schmelzen an; das den Elektrolyten enthaltende Gefäss ist eine Bleiwanne, die in einem mit Sand gefullten Eisengefass steht und als Kathode dient (Fig. 164). Die Anoden bestehen aus komprimierter Kohle. Das Bad wird durch die Wärme des dasselbe durchfliessenden Stromes in geschmolzenem Zustande erhalten; es sind dies mindestens 10 Amp. pro Quadratcentimeter.

(Schluss folgt.)

REFERATE.

Ueber die elektromotorischen Kräfte der Neutralisation. — H. Danneel. (Moniteur Scientifique-Quesneville, Vierte Folge, 1903. 17. I. S. 305—308.)

Verfasser weist darauf hin, dass das von Berthelot kürzlich aufgestellte Gesetz nichts als eine Folge des schon vor 15 Jahren von Nernst gefundenen Gesetzes über die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationszellen darstellt. Zunächst hat Berthelot den Fehler begangen, bei seinen Messungen Elektroden zu benutzen, die

[17] Engl. Patent, No. 16555, 15. Aug. 1899.

während der Messung Veränderungen erfahren mussten. Platin absorbiert nämlich an der Luft so viel Sauerstoff, als dessen Partialdruck entspricht, und eine Platinelektrode verhält sich daher wie eine Sauerstoffelektrode, d. h. sie kann Sauerstoff absorbieren, wenn sie Anode ist, und als Kathode solchen verlieren. Wenn man daher wohl definierte Zellen konstruieren will, muss man dafür sorgen, dass der Sauerstoffgehalt der Elektroden konstant bleibt, was nur dann möglich ist, wenn man eine Elektrode aus platiniertem Platin, d. h. mit Platinschwarz überzogen, benutzt und dieselbe mit einem Luft- oder Sauerstoffstrome wäscht. Wenn man also aus Versuchen theoretische Schlussfolgerungen ziehen will, so darf man nur eine derartige umkehrbare Elektrode benutzen.

Dies ist, wie Verfasser an der Hand des Massenwirkungsgesetzes nachweist, die einzige zu erfüllende Bedingung; im übrigen ist es gleichgiltig, ob die Messungen mit zwei Wasserstoff- oder zwei Sauerstoffelektroden angestellt werden.

Nachdem Verfasser gezeigt hat, in welcher einfachen Weise sich aus dem obenerwähnten Nernst'schen Gesetz das angeblich neue Berthelot'sche Gesetz ableiten lässt, zeigt er, in welcher Weise die von Berthelot gemessenen Elemente sich hätten berechnen lassen. Wenn Berthelot dies gethan hätte, so würde er, wie Verf. glaubt, sich davon überzeugt haben, dass ein grosser Teil seiner Messungen falsch ist. (Man vergl. auch das folgende Referat.)

A. G.

Das Berthelot'sche Gesetz der elektromotorischen Kräfte von galvanischen Batterien. Von C. J. Reed. (Vor der Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft in der Sitzung vom 17.—19. Sept. vorgetragen; Elektrochemical Industry 1903. Bd. 1. No. 14, p. 492—493.

Verfasser bespricht ein kürzlich von Berthelot ausgesprochenes Gesetz, welches folgendermassen lautet: Wenn eine Base auf eine Säure einwirkt, so ist die elektromotorische Kraft die Summe der durch die Reaktion des entsprechenden Salzes einmal auf die Säure und dann auf die Base entwickelten elektromotorischen Kräfte. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die reagierenden Lösungen verdünnt, in aequivalenten Mengen vorhanden sind und keine Abscheidung von gasförmigen oder unlöslichen Produkten hervorrufen, ausserdem keine allmähliche Veränderung ihrer inneren Konstitution, abgesehen von Neutralisierung, erfahren.

Der Verfasser erörtert im einzelnen die von Berthelot angeführten experimentellen Belege und thut dar, dass sie zum Beweise des Gesetzes durchaus ungenügend sind. Sodann weist er darauf hin, dass überhaupt keinerlei experimentelle Beweise für das Vorhandensein einer elektromotorischen Kraft an der Verbindungsstelle zweier Elektrolyte existieren. Alle Versuche würden mit Hülfe von Elektroden ausgeführt, und daher liesse sich die elektromotorische Kraft an der Verbindungsstelle von Elektrode und Elektrolyt aus der gemessenen gesamten elektromotorischen Kraft nicht eliminieren. Er betrachtet die von Berthelot benutzten Zellen als Konzentrationszellen.

H. G.

Schmelzen von Kupfererzen im elektrischen Ofen. (Ztschr. f. Elt. Wien 1903. 42. 596.)

Die Regierung von Chile entsandte dieses Jahr den Ingenieur Ch. Vattier zum Studium der neueren elektrometallurgischen Verfahren nach Frankreich, wo bekanntlich schon eine ganze Reihe elektrothermischer Fabriken bestehen. Vattier machte einige industrielle Versuche in den Fabriken von Héroult, Keller & Leleux u. a. m., insbesondere mit Kupfererzen chilenischer Provenienz. Ueber diese Versuche wurde der Société des Ingénieurs civiles berichtet, deren Bulletin die folgenden Mitteilungen entnommen sind. Die ersten Versuche wurden bei Héroult in La Praz mit Kohlenelektroden gemacht. Der Strom betrug 3500 bis 4000 A bei 110 V und wurden in 24 Stunden 18 t Kupfererz von 7% Gehalt geschmolzen. Der Kupfergehalt der Schmelze betrug 43—45%, während in den Schlacken nur 0,1—0,2% verblieben. Die neueren Versuche wurden bei Keller & Leleux in Kerousse (Bretagne) und die letzten in der grossen Fabrik derselben Firma in Livet (Grenoble) gemacht. Die letzten Versuche fanden im April 1903 vor einer grossen Kommission englischer und französischer Metallurgen statt. Die Ergebnisse waren nach dem beiliegenden Versuchsprotokoll folgende: In 8 Stunden wurde eine Charge von 8000 kg chilenischer Kupfererze von 5 bis 7% Gehalt geschmolzen. Die verbrauchte Leistung betrug 300 KW bei einem $\cos \varphi$ von 0,9 (?). Der Elektrodenverbrauch betrug 6—7 kg per Tonne Erz. Der Regulus hatte einen Gehalt von 43%, die Schlacken einen solchen von 0,1%. Es handelt sich bei diesen Versuchen nur um den Ersatz der Steinkohle bei der Erzeugung des Rohsteins durch elektrische Energie, oder wie man heute in Frankreich zu sagen pflegt, der schwarzen Kohle durch weisse Kohle. Die erblasenen Rohsteine müssen dann derselben Behandlung unterworfen werden, wie die nach dem gewöhnlichen Verfahren erzeugten. Der erste Ofen bildet eine Art Schmelztiegel aus feuerfestem Mauerwerk von den Dimensionen 1800 × 900 × 900 mm, und unter diesem befindet sich der »Vorwärmer«, dessen Dimensionen 1200 × 600 × 600 mm sind. Der Zweck des ersten Ofens ist die Trennung der Molekel, während der zweite Regulus und Schlacke trennen soll. In den oberen Ofen tauchen prismatische Kohlenelektroden von 900 cm² Querschnitt, bei 1700 mm Länge. Der Vorwärmer wird von zwei »Nachheizern« von 625 cm² Querschnitt erwärmt. Der Vortrag von Vattier enthält erschöpfende Angaben über Konstruktion der Oefen, Verlauf der Versuche und Versuchseinrichtungen. Interessant sind die Vergleiche mit den gewöhnlichen metallurgischen Verfahren.

Es sind dabei die Verhältnisse der chilenischen Bergwerke zu Grunde gelegt, welche für die Tonne Koks 100 Frcs. bezahlen, während Wasserkräfte reichlich vorhanden sind. In den heutigen Koksofen braucht man für 1 t Kupfer 3200 kg Koks, d. h. 320 Frcs. Im elekrischen Ofen erfordert das Schmelzen von 16 t Erzen, aus welchen man 1 t Kupfer gewinnt (die Erze enthalten 7% Cu), eine Arbeit von 1.25 KW-Jahr. Der Preis des KW-Jahrs kann zu 30 Frcs. geschätzt werden, so dass der Energieverbrauch 38 Frcs. erfordert. Der Elektrodenverbrauch beträgt 75 kg, welche ca. 45 Frcs. kosten, so dass sich die totalen Kosten bei elektrischer Schmelze auf 83 Frcs. stellen. Vattier zählt noch eine Reihe weiterer Vorteile auf, die dem elektrischen Verfahren gegenüber dem Schachtofen-Verfahren eigen sind.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zum Heben und Senken der Kathoden, zwecks Verdichtung der sich bei der Elektrolyse bildenden Niederschläge zwischen zwei Presswalzen. — Anson Gardner Betts in Lansingburgh, V. St. A. — D. R. P. No. 134 861.

Ein über dem Elektrolysierbehälter hin- und herfahrbarer Wagen trägt zwei abwechselnd arbeitende Motoren, von welchen der eine den Wagen selbstthätig von einer Kathode zur anderen schrittweise hin- und zurückbewegt, und der andere, während der Wagen bei jeder Kathode stillsteht, eine ebenfalls am Wagen befindliche Hebevorrichtung in Thätigkeit setzt, welche die Kathoden den Presswalzen zuführt.

Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink. — Dr. Ludwig Mond in London. — D. R. P. No. 134862.

Das Verdichten des Zinkniederschlags wird bewirkt durch die Verwendung gegenseitig einen Druck auf einander ausübender, walzenförmiger Kathoden. Einer oder mehreren der Kathodenwalzen wird während der Drehung noch eine in Richtung der Achse hin- und hergehende Bewegung erteilt, zu dem Zwecke, neben der Druckwirkung noch eine andauernde schleifende Wirkung auf den Niederschlag auszuüben.

Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. — Dr. F. Mehns in Königslutter. — D. R. P. No. 134 975.

Die Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen, bei welcher die Kohlenelektroden durch Diaphragmen getrennt sind, ist dadurch gekennzeichnet, dass die zwischen den Kohlenelektroden dicht eingesetzten Diaphragmen unten, die Kohlenelektroden aber oben mit Durchlässen für den Elektrolyten versehen sind und die Elektroden weitere nach oben gerichtete Durchbrechungen haben, durch welche der bei der Elektrolyse frei werdende Wasserstoff, das ausgeschiedene Hydroxyd mitreissend, entweicht. Eventuell sitzen auf den Durchbrechungen der Elektroden Pfeifen, mittelst deren der Wasserstoff nebst dem mitgerissenen Hydroxyl in einen Sammler übergeführt wird.

Thermoelektrisches Pyrometer. — Charles Féry in Paris. — D. R. P. No. 135 064.

Das Instrument gehört zu denjenigen Pyrometern, bei welchen die von dem zu untersuchenden Körper ausgehenden Wärmestrahlen mittelst optischer Hilfsmittel in der heissen Lötstelle eines Thermoelementes konzentriert werden und welche die gesuchte Temperatur an einem Galvanometer ablesen lassen. Es unter-

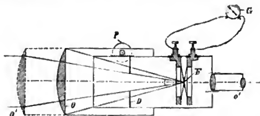


Fig. 165.

scheidet sich von den bekannten dadurch, dass es zum Zwecke der bequemen Handhabung und Einstellung die Form und Einrichtungen eines gewöhnlichen optischen Fernrohres aufweist. *O* ist das Objektiv, welches mittelst Zahngetriebes *P* bis in die Stellung *O'* ausgezogen werden kann, falls der zu untersuchende Körper sehr nahe liegt. *o'* ist ein gewöhnliches positives Okularglas. *D* ist eine Blende, welche in unveränderlicher Entfernung von dem Fadenkreuz *F* angeordnet ist. Dieses besteht aus zwei feinen gekreuzten Drähten von verschiedenem Metall und trägt am Kreuzungspunkt ein angelötetes, mit Russ bedecktes Metallplättchen. Es bildet die heisse Lötstelle, während die kalte auf dem cylindrischen Mantel des Fernrohres liegt. *G* ist das Galvanometer.

Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente aus einzelnen, mit den Flachseiten dicht über einander liegenden, ebenen Metallstreifen. — Ludovic Peyrat in Paris. — D. R. P. No. 136 497.

Zickzack-, wellen- oder mäanderförmige Bleistreifen sind mit ihren Flachseiten derart dicht über einander



Fig. 166.

gelegt, dass die Ausbuchtungen zweier auf einander folgender Streifen zu einander versetzt sind. Hierbei können entweder einzelne Bandstreifen *a* oder mehrere, durch Einschnitte von grösserer oder geringerer Breite

von einander getrennte und an einem oder an beiden Enden zusammenhängende Streifen *d* benutzt werden.



Fig. 167.

Ferner können die Streifen derart über einander gelegt werden, dass entweder Zwischenräume *c* entstehen oder dass die auf einander folgenden Streifen eng an einander liegen. Durch die gekennzeichnete Anordnung wird eine Elektrode von sehr grosser wirksamer Ober-



Fig. 168.

fläche erhalten, die sowohl als Planté- wie als Faure-Elektrode verwendet werden kann.

ALLGEMEINES.

Für die Zulassung von Diplom-Ingenieuren anderer Hochschulen zur Promotion zum Doktor-Ingenieur an einer der königl. technischen Hochschulen Preussens sind soeben folgende Bedingungen aufgestellt worden. Es werden zur Promotion als Doktoringenieur zugelassen: 1. Bewerber, welche im Sinne der Promotionsordnung für die Erteilung der Würde eines Doktor-Ingenieurs durch die technischen Hochschulen Preussens das Reifezeugnis eines Gymnasiums oder Realgymnasiums oder einer Oberrealschule des Deutschen Reiches besitzen und die Diplomprüfung an einer deutschen technischen Hochschule oder einer deutschen Bergakademie bestanden haben. 2. Bewerber, welche statt eines unter 1. erwähnten Reifezeugnisses das Reifezeugnis einer bayerischen Industrieschule, der sächsischen Gewerbeakademie in Chemnitz oder eines österreichischen Gymnasiums, Realgymnasiums oder einer Oberrealschule besitzen, sofern diese Schulen deutschsprachig sind. 3. Bewerber, welche statt der Diplomprüfung an einer deutschen technischen Hochschule die Regierungsbaumeister-Prüfung bei einer deutschen staatlichen Prüfungskommission oder die zweite Staatsprüfung an einer österreichischen Hochschule mit deutscher Unterrichtssprache oder die Diplomprüfung an der eidgenössischen Polytechnischen Schule in Zürich bestanden haben. 4. Ueber die Zulassung Studierender von anderen als den unter 2. und 3. genannten Lehranstalten entscheidet im Sinne der Promotionsordnung das vorgeordnete Ministerium von Fall zu Fall, auf Grund der Anträge der betreffenden Abteilung, bei welcher sich der Bewerber meldet, und der Berichte von Rektor und Senat. 5. Es wird hierbei angenommen, dass die deutschen technischen Hochschulen und die ausländischen technischen Hochschulen mit deutscher Unterrichtssprache Gegenseitigkeit üben. 6. Studierende von anderen als den unter 2. genannten Industrieschulen und der Gewerbeakademie, insbesondere von höheren Gewerbeschulen, Baugewerksschulen und sonstigen Fachlehranstalten können zur Promotion nicht zugelassen werden. Das Reifezeugnis oder Diplom dieser Schulen kann die unter 1. bis 3. genannten Reifezeugnisse und Diplome nicht ersetzen.

Die Gefahren der in der Praxis benutzten elektrischen Ströme Bei Gelegenheit des internationalen Kongresses für medizinische Elektrologie und Radiologie zu Bern trug Dr. F. Batteli eine interessante Arbeit vor, die unsere Kenntnis von dem in der Ueberschrift angegebenen Gegenstand bedeutend erweitert; der Vortrag ist in der »Electrical Review« wiedergegeben. Den nachstehend wiedergegebenen Auszug entnehmen wir der Zeitschrift »Braunkohle«. Dr. Batteli bemerkt zunächst, dass der elektrische Strom für das menschliche Leben gleich mit dem Augenblicke seiner ersten Anwendung für technische Zwecke Gefahren gezeitigt habe. Der ausschlaggebende Punkt ist nun hierbei durchaus nicht eine hohe Spannung an und für sich; nur, wenn die Stärke des Stromes zugleich auch bedeutend ist, kann von einer wirklichen Gefahr die Rede sein. Verfasser berichtet weiterhin über die Schlussfolgerungen, zu denen die einzelnen Forscher, die sich mit der Frage beschäftigt haben, gelangt sind. d'Arsonval ist der Ansicht, dass die unmittelbare Todesursache in Asphyxie zu suchen sei, da der elektrische Strom seiner Meinung nach die Nervenzentren paralysiert, und zwar besonders die Atmungszentren, und auf diese Weise ein Stillstehen des Atmungsapparates zu Stande kommt. Tutum, Oliver und Bolam sind hingegen der Ansicht, dass der Tod auf Rechnung einer Paralyse des Herzens zu setzen sei und dass das Nervensystem infolge der Hemmung der Zirkulation zu funktionieren aufhöre. Tatum meint im besonderen, dass das Herz infolge der mechanischen Wirkung einer heftigen Kontraktion zum Stillstehen komme, während Oliver und Bolam nur die Thatsache des Stillstehens konstatieren, ohne der Ursache nachzugehen. Batteli hat nun gemeinschaftlich mit Prévost die Frage weiter untersucht, und nach vielfachen Versuchen ist es ihm geglückt, festzustellen, dass der Widerspruch in den einzelnen Angaben nur scheinbar ist; der Tod kann nämlich je nach den Umständen entweder durch Asphyxie oder durch Stillstand des Herzens eintreten. Die beiden Forscher untersuchten die Wirkungen von Wechsel- und Gleichströmen hoher und niedriger Spannung und stellten fest, dass hochgespannte Ströme unter ganz anderen Bedingungen den Tod zur Folge haben, als dies bei Strömen niedriger Spannung der Fall ist. Erstere (1200 Volt und darüber) führen durch Paralyse der Nervenzentren zum Tode, und zwar ist bei allen Tieren dasselbe zu beobachten: der Tod tritt infolge von Hemmung der Atmung ein, aber das Herz schlägt energisch weiter, bis infolge von Asphyxie seine Bewegung aufhört; ausserdem ist in diesem Falle der Druck in den Arterien infolge der tetanischen Muskelkonzentration des ganzen Körpers erhöht. Bei derartigen Gelegenheiten kommt nun gerade künstliche Atmung mit Vorteil zur Anwendung. Ströme niedriger Spannung (nicht über 120 Volt) führen hingegen durch Paralyse des Herzens den Tod herbei; die Nervenzentren werden nur wenig betroffen, und das Tier atmet nach erfolgtem Ableben noch einige Zeitlang weiter. Das Herz bleibt stehen infolge von unregelmässigen Kontraktionen, welche den Rhythmus seiner Bewegungen zerstören. Batteli und Prévost führten ihre Versuche an verschiedenen Tierarten aus und kamen zu dem Schluss, dass die Wirkung des Stromes je nach der Art, der das Tier angehört, verschieden ist; bei dem Menschen macht sich die Wirkung fast augenblicklich fühlbar und hat permanenten Charakter. Um die Behauptung, dass hochgespannter Strom das Funktionieren des Herzens nicht paralysiert, zu bekräftigen, haben sie mit Erfolg versucht, die Herz-

paralyse, die von niedriggespanntem Strom hervorgerufen worden war, zum Verschwinden zu bringen, was in der Weise erzielt wurde, dass die Tiere mit hochgespanntem Strome und zugleich mit künstlicher Atmung behandelt wurden. Der hochgespannte Strom muss jedoch, wenn die Behandlung sicheren Erfolg haben soll, 15—20 Sekunden nach Aufhören der Thätigkeit des Herzens einsetzen. Die Verfasser fanden auch, dass Gleichstrom in derselben Weise wie Wechselstrom den Tod zur Folge hat, dass aber zur Erzielung gleicher Wirkung die Spannung von Gleichstrom 4- bis 5 mal grösser sein muss als die von Wechselstrom. Batterieströme rufen ungefähr gleiche Wirkungen hervor. Die Frequenz des Wechselstromes hat erheblichen Einfluss auf die Minimalspannung, die tödliche Wirkung ausübt. Die gefährlichsten Frequenzen sind die zwischen 30 und 150 Perioden liegenden, d. h. gerade diejenigen, die in der Technik am meisten Anwendung finden; oberhalb von 30 Perioden steigt die gefährliche Minimalspannung ganz langsam, während sie oberhalb von 150 Perioden schnell ansteigt. So kann ein Strom von 150 Perioden bei 15 Volt einen Hund töten, während bei der Frequenz von 1700 eine Spannung von 400 Volt erforderlich ist. Die Nervenzentren werden wenig in Mitleidenschaft gezogen, wenn der sie durchströmende Strom eine geringe Dichte besitzt. Ferner hat der Widerstand des vom Strom bei seinem Durchgang durch den Körper eingehaltenen Weges grosse Bedeutung; der gefährlichste Weg ist derjenige, der von einer Hand zur anderen geht, weil er den geringsten Widerstand bietet und durch das Herz hindurchführt; aus diesem Grunde ist es gut, beim Berühren von Leitungen nur eine Hand heranzubringen, da der Widerstand von einer Hand nach den Füssen sehr bedeutend ist und auch noch durch den des Schuhwerks erhöht wird. Die Verfasser schliessen ihren Bericht damit, dass sie Vorschriften für Hilfeleistungen im Falle von Unglücksfällen angeben. Wenn der Verunglückte sich noch in Berührung mit der Leitung befindet und es nicht möglich ist, den Strom zu unterbrechen, und man auch den Betreffenden nicht durch Anfassen mit einem isolierten Gegenstand von der Leitung entfernen kann, so thut man am besten daran, dass man ihn mit dem Fusse entfernt; in diesem Falle ist der dem Strom gebotene Widerstand sehr erheblich und ist weiteres Unglück ausgeschlossen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Walker, James, Professor der Chemie am University College Dundee. **Elementare Anorganische Chemie.** Mit Genehmigung des Verfassers ins Deutsche übersetzt von Margarethe Egebrecht und Emil Bose, Privatdozent an der Universität Göttingen. Mit 42 in den Text gedruckten Abbildungen. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. 1903. Preis geb. M. 4,50, geb. M. 5,—.

Das vorliegende Werk bezweckt in erster Linie, dem jungen Studierenden einen bequemen Ueberblick über die anorganische Chemie zu bieten und ihn in dieselbe einzuführen. Damit ist die Anordnung und Behandlung des Stoffes genügend charakterisiert, und es sei nur noch hinzugefügt, dass sich das Werk eben infolge dieser Anordnung insbesondere auch vorzüglich als Repititorium für Studierende eignet. Die Tendenz der Darstellung geht dahin, den Schüler einen Teil der Thatsachen selbst finden zu lassen und dadurch die Beobachtungsgabe und das Denkvermögen zu üben.

Grünwald, F., Ingenieur. **Die Herstellung der Akkumulatoren.** Ein Leitfaden mit 91 in den Text gedruckten Abbildungen. Dritte Auflage. Halle a. S., Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1903. Preis M. 3,—.

Das mit Recht in der Technik vorzüglich eingeführte Buch liegt nunmehr in der dritten Auflage vor, gewiss der beste Beweis für seine Brauchbarkeit. In der That enthält dasselbe alles, was der Akkumulatorentechniker, für den es ja in erster Linie berechnet ist, zu wissen nötig hat. So ist zunächst die Theorie auf das Nötigste beschränkt, und das möchten wir, gegenüber den in letzter Zeit sich immer mehr breit machenden Bestrebungen theoretischer Betrachtungen, auch bei rein technischen Werken in den Vordergrund zu stellen als ganz besonders rühmend hervorheben. Nicht minder rühmenswert ist die vom Verfasser vorgenommene kritische Sichtung des Materials, die wahrlich kein leichtes Stück Arbeit ist. Aus all der Unmasse von Patenten und Beschreibungen und Verfahren sind durchweg nur solche ausgewählt, die sich bewährt haben oder deren Wert aus ihnen selbst hervorgeht. Es sei noch bemerkt, dass auch die Ausstattung eine vorzügliche ist und dass zahlreiche Illustrationen, die sich auf alle Zweige des Gebietes erstrecken, das Verständnis wesentlich erleichtern, so dass hier ein Buch vorliegt, das mit gutem Gewissen empfohlen werden kann.

Müller, Dr. Arthur, Assistent an der K. K. technischen Hochschule in Wien. **Die Theorie der Kolloide.** Uebersicht über die Forschungen, betreffend die Natur des Kolloidalzustandes. Leipsig und Wien, Franz Deuticke. 1903. Preis M. 2,—.

Das aktuelle Werkchen enthält eine sehr vollständige Zusammenstellung über die Theorie der Kolloide, aus der wir besonders die vollständige Liste der Litteraturangaben hervorheben wollen, die jeden, der sich eingehend mit dem Gegenstand zu beschäftigen beabsichtigt, das Auffinden der Originallitteratur sehr erleichtert.

GESCHÄFTLICHES.

Der Preis des Aluminiums hat seit 1855, dem Jahre, da es zum ersten Male fabrikmässig hergestellt wurde, ganz gewaltige Rückgänge erfahren. Wie wir den statistischen Zusammenstellungen, die alljährlich von der »Metallgesellschaft« und der »Metallurgischen Gesellschaft« in Frankfurt a. M. herausgegeben werden, entnehmen, betrug der ungefähre Preis eines Kilo Aluminiums im Jahre 1855 1000 Mark. Schon im Jahre 1856 stellte sich der Preis nur noch auf 300 Mark, von 1857 bis 1886 hielt sich der Preis fortgesetzt auf etwa 100 Mark. Er sank dann weiter bis 1888 auf 57,50 Mark. Vom Jahre 1890 ab, wo die Wasserkraft des Rheinfalls für die Erzeugung von Aluminium in grösseren Mengen ausgenützt wurde, ging der Preis dann vollends rapide zurück: in dem Zeitraum von Februar 1890 bis November 1891 sank er von 27,60

auf 5 Mark. Von da an ging der Preis langsamer, aber doch stetig zurück, bis er im Jahre 1901 auf seinem Tiefpunkt, nämlich 2 Mark pro Kilogramm angelangt war.

Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals W. Lahmeyer & Co, Frankfurt a. M. In der Generalversammlung wurden die Anträge der Verwaltung nach einer längeren Diskussion genehmigt, insbesondere die mit 371698 M. (i. V. 2493871 M.) Verlust abschliessende Bilanz. Wie bekannt, wird der Fehlbetrag aus dem bei der Fusion mit der Deutschen Gesellschaft für elektrische Unternehmungen verbliebenen Buchgewinn gedeckt. Interessieren dürfte noch, dass aus der Versammlung heraus die Mitteilung gemacht wurde, dass einheimische russische Elektrizitätsunternehmungen an die Regierung das Verlangen gestellt haben, dass neue Auslandsniederlassungen nicht mehr zugelassen und die alten, bereits ansässigen bei Vergebung öffentlicher Bauten boykottiert werden sollen. Es wird befürchtet, dass die Regierung auf den Vorschlag eingeht, wenn er genügend Unterstützung findet.

Die Firma **Umbreit & Matthes**, Elektrotechnische Fabrik, Leipzig-Plagwitz, Ziegelstrasse 19, hat eine neue Verwendung ihrer bekannten Cupron-Elemente auf den Markt gebracht, indem sie mittelst derselben einen kleinen Elektromotor in Bewegung setzt, der wiederum seinerseits einen Zimmerspringbrunnen bethätigt. Dieser Springbrunnen, der aus einem Aquarium in die Höhe springt, ist in jeder Hinsicht eine Zimmerzierde. Der Wasserzufluss und -Abfluss regelt sich selbstthätig, und es ist nur von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser zu ersetzen. Der Brunnen ergiebt mit Cupron-Elemente No. 1, ca. 70 Stunden, No. 2 ca. 140 Stunden Betriebszeit bei ca. $^3/_4$ Pfg. Unterhaltungskosten pro Betriebsstunde. Prospekt sendet die Firma auf Verlangen Interessenten gerne zu.

Wilhelm Erny, Akkumulatorenfabrik, Halle a. S. Die Firma teilt uns mit, dass sie Akkumulatoren nach eigenem, zum Patent angemeldetem Verfahren, insbesondere skleinste wiederladbare Akkumulatoren-Batterieches für elektrische Taschenlampen als Spezialität baut.

„Rapid" Akkumulatoren- und Motorenwerke G. m. b. H., Berlin. Das Stammkapital beträgt jetzt 200000 Mk. Der Kaufmann Gustav Hülsberg in Konigs-Wusterhausen ist zum Geschäftsführer bestellt.

Akkumulatoren-Werke E. Schulz, Witten. Herrn Dr. Hermann Beckmann und dem Kaufmann Herrn Otto Weberling ist Gesamtprokura erteilt worden.

Eingegangene Preislisten:

Ruhmer's Physikalisches Laboratorium, Berlin SW. 48, Friedrichstrasse 248. Liste über Selenzellen und Apparate.

Nachtigall & Jacoby, Armaturen-Fabrik, Leipzig N. Liste über Armaturen aller Art.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21g. V. 4780. Vorrichtung zur Vermehrung der Luft in Vakuumröhren, mittels Hülfskathode und gasabgebender Hülfsantikathode. Voltohm, Elektrizitätsgesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a/M.-Sachsenhausen.

Kl. 21b. G. 17044. Verfahren zur Herstellung versandfähiger, in Bleischwammplatten umgewandelter und daraus durch Formation wiederzuerhaltender positiver Polelektroden. Richard Goetse, Berlin.

Kl. 21h. F. 15880. Elektrischer, im kalten Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen. Dr. O. Fröhlich, Wilmersdorf b. Berlin.

Kl. 48d. H. 29853. Verfahren zur Herstellung von Zinkblechfiguren durch Aetzung. J. P. Hahn, Nürnberg.

Kl. 21b. A. 8796. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler unter Verwendung von aufquellbarer wirksamer Masse. Akkumulatorenfabrik, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. St. 8104. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Isoliermaterials aus Glimmer und einem Bindemittel. Paul Staedtefeld, Berlin.

Kl. 21e. N. 6753. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Barker North, Manningham b. Bradford, Engl.

Kl. 40a. G. 17342. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium. Gustave Gin, Paris.

Kl. 40a. M. 23525. Verfahren zum Aufbereiten und Rösten pyrithaltiger Zinkblenden; Zus. z. Anm. M. 22032 Maschinenbauanstalt Humboldt, Kalk b. Köln.

Kl. 21b. L. 17060. Galvanisches Element, bei welchem das Hinüberwandern der Depolarisationsflüssigkeit nach der negativen Polelektrode durch eine flüssigkeitsdurchlässige metallische Zwischenwand gehemmt wird. Dr. Leo Löwenstein, Aachen.

Kl. 40a. S. 17195. Verfahren zum Reduzieren von Metallverbindungen oder zum Einschmelzen von Metallen, insbesondere von Nickel und Eisen, im elektrischen Ofen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 10c. F. 16980. Verfahren zur Entwässerung von Torf auf elektroosmotischem Wege; Zus. z. Pat. 124509 Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

Kl. 40a. C. 11632. Verfahren zur Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Natriumhydrat unter Anwendung eines porösen, widerstandsfähigen Diaphragmas. The Cassel Gold Extracting Company Limited, Glasgow.

Kl. 40a. E. 9362. Verfahren zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen, wolframhaltigen Schlacken und Aschen aller Art. Elektrochemische Fabrik Kempen a. Rh. Dr. Brandenburg & Weyland, Kempen a. Rh.

Kl. 40a. M. 21713. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von chemisch-reinem und krystallinischkompaktem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen jeder Art bei gleichzeitiger Ausfällung der in Lösung gegangenen Fremdmetalle. Dr. Hans Mennicke, Hattersheim.

Erteilungen.

Kl. 21b. 145904. Sammler mit prismatischen Elektroden, die teils als Planté- teils als Faure-Elektroden ausgebildet sind. Zus. z. Pat. 142868. Hugo Weise, Weida i. Th.

Kl. 12i. 145879. Verfahren zur Gewinnung von Brom aus Endlaugen. Dr. Herman Pemsel, Bernburg.

Kl. 21f. 145811. Bogenlichtkohle. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim, Ruhr.

Kl. 40a. 145926. Verfahren zur Gewinnung von Zinksulfit aus Zinkerzen bei ihrer Auslaugung mittelst Ammoniak. Viktor Bermont, Paris.

Kl. 12n. 146363. Verfahren zur Gewinnung von Chlornickelammoniak bezw. zur Trennung des Nickels von anderen Metallen. Hans Albert Frasch, Hamilton, Canada.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. **Heft 9.** **Dezember 1903.**

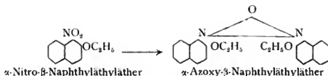
ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION EINIGER NITROKÖRPER DER NAPHTHALIN-, ANTHRACEN- UND PHENANTHRENREIHE.

Von *Joh. Möller.*

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, wie sich einige Mono- und Dinitrokörper der Anthracenreihe, das o-Nitroanthrachinon[1]), 1,5-Dinitroanthrachinon und α-Dinitroanthrachinon[2]), durch elektrochemische Reduktion in saurer Lösung mittelst Platinkathoden zum Teil glatt in die entsprechenden Mono- resp. Diamine überführen lassen. Ich habe diese Versuche nun weiterhin auf einige leicht zugängliche Nitroderivate anderer Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Kohlenstoffkernen ausgedehnt, und zwar auf das 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin, das 2-Nitrophenanthrenchinon und das sogenannte 2,7-Dinitrophenanthrenchinon. Ferner versuchte ich durch elektrochemische Reduktion des 1,5-Dinitroanthrachinon durch partielle Reduktion der Nitrogruppen zu Zwischenphasen zu gelangen.

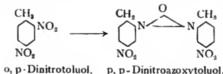
Was die Versuche selbst anbetraf, so kam die Reduktion der genannten Nitrokörper in alkalischer Lösung von vornherein weniger in Betracht, erstens wegen ihrer Unlöslichkeit in den für diesen Fall anwendbaren Lösungsmitteln, wie Alkohol, Wasser etc., ferner, weil auf die Erzielung der Hauptreduktionsphase in alkalischer Lösung, der Azophase, kaum zu rechnen war. Die Erfahrung hat im allgemeinen gelehrt, dass Mononitrokörper von Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Kohlenstoffkernen sehr selten Azokörper bei der elektrochemischen Reduktion lieferten. Es sei an dieser Stelle an die vergeblichen Versuche über die Reduktion des α-Nitronaphthalin zur Azophase erinnert[3]). Das einzige Nitroderivat eines Kohlenwasserstoffes mit kondensierten Kohlenstoffkernen, welches bislang bei der Reduktion in alkalischer Lösung die Azoverbindung lieferte, ist der α-Nitro-β-Naphthylathyläther. Rohde[4]) konnte denselben in schwach alkalischer Lösung, unter Verwendung von Ammoniumacetat als Kathodenflüssigkeit, um der Verseifung der Estergruppe vorzubeugen, an Stelle der sonst nach dem Elbs'schen Verfahren üblichen Natriumacetatlösung, zum α-Azoxy-β-Naphthyläthyläther reduzieren.

[1]) Zeitschr. f. Elch. 1900/01, 741.
[2]) ibid. 1900/01, 797.
[3]) Elbs und seine Schüler, ferner O. Kopp, »Ueber die elektrochemische Reduktion einiger aromatischer Nitrokörper«, Inauguraldiss. Berlin 1898, S. 28.
[4]) Zeitschr. f. Elch. 1900/01, 340.



α-Nitro-β-Naphthyläthyläther α-Azoxy-β-Naphthyläthyläther

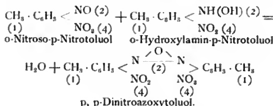
Die Reduktion zur Azophase stösst schon bei Polynitrokörpern der Benzolreihe auf grosse Schwierigkeiten, noch viel mehr wird dieses also der Fall sein bei Polynitrokörpern von Kohlenwasserstoffen mit kondensierten Kohlenstoffkernen. Es war demzufolge auf die Erzielung der Azophase bei der Reduktion von Dinitrokörpern der Naphthalin- und Anthracenreihe in keiner Weise zu rechnen. Der einzige aromatische Polynitrokörper, welcher bislang zur Azoverbindung reduziert werden konnte, liegt in dem o, p-Dinitrotoluol vor. Weyprecht[5]) erhielt aus letzterem bei der elektrochemischen Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung mittelst Bleikathoden das p, p-Dinitroazoxytoluol.



o, p-Dinitrotoluol. p, p-Dinitroazoxytoluol.

Bleikathoden bewirken im allgemeinen, wie die Versuche von Elbs und Silbermann[6]) ergeben haben, in saurer Lösung eine vollständige Reduktion der Nitro- zur Amidogruppe. Es ist deshalb auffällig, dass bei der Reduktion des o, p-Dinitrotoluols neben dem Toluylendiamin auch der Azoxykörper entsteht. Weyprecht erklärt die Bildung des letzteren folgendermassen:

Das in der Nähe der Kathode befindliche Dinitrotoluol wird zum Toluylendiamin reduziert, welches sofort das schwefelsaure Salz bildet. Es tritt infolgedessen in der Lösung bei der Kathode Verarmung an Schwefelsäure ein, was soweit gehen kann, dass sie schliesslich fast neutral wird. Dann ist aber die Bedingung für die Azoxykörperbildung gegeben, da die Reduktion des intermediär auftretenden Hydroxylaminkörpers zum Amin langsamer erfolgt, als die Kondensation zwischen Hydroxylaminkörper und intermediär sich ebenfalls bildendem Nitrosoderivat.



$$\underset{(1)}{CH_3} \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NO\ (2) \\ NO_2\ (4) \end{matrix} + \underset{(1)}{CH_3} \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH(OH)\ (2) \\ NO_2\ (4) \end{matrix} =$$

o-Nitroso-p-Nitrotoluol o-Hydroxylamin-p-Nitrotoluol

$$H_2O + \underset{(1)}{CH_3} \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N \overset{O}{\underset{(2)}{-}} N \\ \underset{(4)}{NO_2} \quad \underset{(4)}{NO_2} \end{matrix} > C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{CH_3}$$

p, p-Dinitroazoxytoluol.

Aus den angezogenen Gründen führte ich die Reduktion der eingangs erwähnten Nitrokörper in saurer Lösung aus, und zwar im allgemeinen in eisessig-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung präparierter Bleikathoden. Es war dann im wesentlichen nur eine vollkommene Reduktion der Nitro- zu Amidogruppen ohne Zwischenphase zu erwarten, ausserdem eine solche der Carbonylgruppen bei den Chinonen. Die Bleikathoden wurden nach dem Tafel'schen Verfahren[7]) dargestellt, derart, dass die betreffende Kathode mit Sand und Wasser abgerieben und rauh gemacht, dann in 20proz. Schwefelsäure mit Dqdm = 2 Amp. eine halbe Stunde lang elektrolytisch oxydiert und darauf wieder reduziert wurde, um eine schwammige Oberfläche zu erzielen und diese von Verunreinigungen durch andere Metalle zu befreien.

Im Folgenden seien die Einzelheiten meiner Versuche wiedergegeben.

1. Elektrochemische Reduktion des 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin.

Obgleich sich über die Darstellung dieser Dinitronaphthaline genügend Angaben in der Litteratur vorfinden, möchte ich an dieser Stelle doch erwähnen, dass man zur Vermeidung der Mononitronaphthalinbildung als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Nitrierung

[5]) »Elektrochemische Reduktion aromatischer Di- und Trinitrokörper«, Inauguraldiss. Giessen 1902, S. 39.

[7]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 33. 2215.

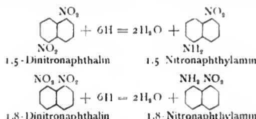
[6]) Zeitschr. f. Elch. 1900/01, 589.

am besten in folgender Weise verfährt. Je 100 g Naphthalin werden mit der 2—3 fachen Menge Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,35—1,40) übergossen und nach kurzem Stehen mit 150 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Dann wird das Ganze auf dem Sandbade bis zum Verschwinden der roten Dämpfe gekocht, die gelbe Masse nach dem Abgiessen der Säure mit Wasser gewaschen und solange mit Aceton ausgekocht, bis dasselbe fast nichts mehr aufnimmt. Die Acetonextrakte enthalten das 1,8-Dinitronaphthalin, welches durch Einengen aus denselben gewonnen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel leicht rein in Form der bekannten rhombischen Täfelchen, F. P. 170°, erhalten werden kann.

Der Rückstand nach dem Auskochen mit Aceton besteht aus dem stets bei der Nitrierung als Hauptprodukt sich bildenden 1,5-Dinitronaphthalin. Dasselbe kann durch Umkrystallisieren aus Eisessig als reines Produkt in Form langer, etwas gelblich gefärbter Nadeln vom F. P. 214° erhalten werden. Das sonst übliche Ausziehen des Rohproduktes mit Schwefelkohlenstoff kann unterbleiben, da sich bei der Nitrierung in der angegebenen Weise nur sehr wenig Mononitronaphthalin bildet.

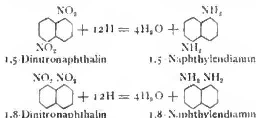
Ausser der im Bereiche der Möglichkeit liegenden Bildung von Amidooxykörpern und Naphthidinen, als Umlagerungsprodukte intermediär auftretender Hydroxylaminderivate und Hydrazokörper, konnten bei der elektrochemischen Reduktion der Dinitronaphthaline in saurer Lösung folgende Körper entstehen.

Durch partielle Reduktion der Nitrogruppen Nitronaphthylamine, wie folgt:



Sowohl das 1,5- wie das 1,8-Nitronaphthylamin konnten auf rein chemischem Wege erhalten werden. Ersteres[1]) durch Reduktion des 1,5-Dinitronaphthalin in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung resp. Suspension mittelst Schwefelwasserstoff in Form roter Nadeln, F. P. 118—119°, letzteres[2]) beim Nitrieren von α-Naphthylamin, F. P. 96—97°. Die elektrochemische Reduktion des 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin lieferte nach meinen Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen bei Verwendung von Platin-, Blei-, Nickelkathoden und der für diese Reduktionsphase benötigten Strommenge kein Nitronaphthylamin.

Durch Reduktion beider Nitrogruppen wurden aus den Dinitronaphthalinen die entsprechenden Naphthylendiamine resultieren.



Diese Reaktion verläuft glatt auf elektrochemischem Wege bei Verwendung von Bleikathoden in eisessig-schwefelsaurer Lösung. Die näheren Versuchsbedingungen waren die folgenden:

Kathodenflüssigkeit: 2 g 1,5-Dinitronaphthalin in 270 ccm Eisessig unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

Kathode: Bleicylinder, Oberfläche = 1,6 qdm.

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. 169, 87.
[2]) Meldola und Streatfield, Soc. 63, 1055.

Anodenflüssigkeit: 170 ccm Wasser und 6 ccm konzentrierte Schwefelsäure.

Anode: Platinblech.

Die für die Reduktion zum Naphthylendiamin erforderliche theoretische Strommenge beträgt unter Zugrundelegung des elektrochemischen Aequivalentes für Wasserstoff, 0,0373 g pro Ampère-Stunde, 2,98 Ampère-Stunden = 179 Ampère-Minuten.

Spannung in Volt	Dauer der Stromeinw. in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten
4,1	0	2,0	
	10	2,0	20,0
	30	2,0	40,0
4,3	0	2,4	
	10	2,4	24,0
	25	2,2	34,5
	40	2,2	33,0
4,0	0	1,9	
	17	1,9	32,3
		Summa	183,8

Die Kathodenflüssigkeit befand sich in einem Becherglas von 400—500 ccm Inhalt, die Anodenflüssigkeit in einer Thonzelle. Der ganze Apparat wurde während der Elektrolyse auf einer Temperatur von 80—90° gehalten, die Kathodenflüssigkeit mit Hülfe eines Glasstabes zuweilen umgerührt.

Die Kathodenflüssigkeit färbte sich zu Anfang der elektrolytischen Zersetzung dunkel und hatte schliesslich gegen Ende eine tiefblaue Färbung angenommen. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der grösste Teil des Eisessigs abdestilliert, der Rest mit Wasser verdünnt und mit Natriumkarbonat neutralisiert. Die ausgeschiedenen dunkelblauen Flocken wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus Aether resultierten Prismen vom F. P. 189—190°, welche reines 1,5-Naphthylendiamin darstellten. Die Ausbeute war befriedigend. Dieses auf elektrochemischem Wege dargestellte Präparat erwies sich als vollständig identisch mit dem auf rein chemischem Wege durch Reduktion des 1,5-Dinitronaphthalin mit Schwefelammonium[10]), Zinn und Salzsäure[11]), Jodphosphor und Wasser[12]), Zinnchlorür und rauchender Salzsäure[13]) erhaltenen 1,5-Naphthylendiamin.

[10]) Zinin, Ann. 52, 361 und 85, 329.

[11]) Hollemann, Beilstein, Fittig und Hübener, Z. f. Chem. 1865, 556.

[12]) De Aguiar, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 7, 306.

[13]) R. Meyer und Müller, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 30, 774.

(Fortsetzung folgt.)

APPARATE ZUR ELEKTROLYSE.

Von *D. F. M. Perkin.**)

In Anbetracht der Kostspieligkeit des Platins und der Notwendigkeit seiner Anwendung bei elektrochemischen Analysen durfte die Beschreibung einer einfachen Elektrodenform Interesse haben, welche verhältnismässig billig und sehr zweckdienlich ist.

In Fig. 169, auf der die Elektroden abgebildet sind, hat die Kathode Fahnenform und besteht aus Platingaze, die vermittelst eines Platin-Iridiumrahmens (10 Prozent Iridium) straff gespannt wird; der mit dem Sandgebläse rauhgemachte Rahmen ist mit einem angeschweissten Stück Iridioplatindraht versehen. Der Draht ist natürlich zum Festhalten der Elektrode bei der Analyse bestimmt. Die in der Nähe des Oberendes des Drahtes angebrachte Schleife dient zum Anhängen der Elektroden an die Waage. Die Anode besteht aus Iridioplatindraht und ist umgebogen, sodass, wenn sie für die Elektrolyse eingesetzt wird (wie aus Fig. 170 zu ersehen), eine gleichmässige Stromdichte in allen Teilen der Elektrode erzielt wird. Der Abstand zwischen den beiden Seiten der Anode beträgt 2,5 cm, wenn sie eingesetzt ist, so ist sie je 1,25 cm von beiden Seiten der Kathode entfernt.

Die Kathode ist 6 cm hoch und 4,3 cm breit; die Länge des sie tragenden Drahtes beträgt 7,5 cm; die Schlinge ist 2,5 cm vom Ende entfernt. Da die Anode beiden Seiten der Kathode während der Elektrolyse gegenüberliegt, so folgt aus obigen Messungen, dass die gesamte Kathodenfläche 50,4 cm

*) Vor der Faraday-Gesellschaft am 30. Juni 1903 vorgetragen. Nach frdl. eingesandtem Separatabzug.

beträgt, d. h. einen halben Quadratdecimeter, was eine sehr geeignete Grösse ist, da die

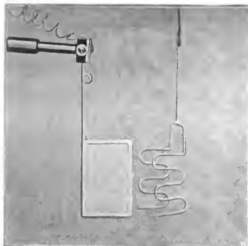


Fig. 169.

Stromdichte für analytische Zwecke i. A. pro Quadratdecimeter der Oberfläche berechnet wird. Die Kathode braucht nicht

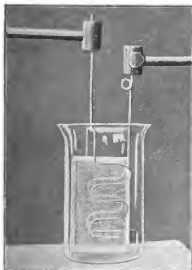


Fig. 170.

gerade aus Gaze zu bestehen; in manchen Fällen ist Platinblech ebenso brauchbar. Bei Metallniederschlägen, die wie Wismut und Antimon zum Abblättern neigen, ist jedoch Gaze geeigneter; dieselbe ist auch bei Quecksilber- und Superoxydniederschlägen sehr brauchbar. Die Gaze darf nicht zu fein sein; die feinste, die ich noch geeignet gefunden habe, hat ungefähr 50 bis 60 Maschen pro Quadratzentimeter. Wenn sie zu fein ist, so hat Wasserstoff die Neigung, sich auf der Oberfläche anzusammeln und auf diese Weise Polarisation zu erzeugen.

Das Gewicht der Kathode beträgt, wenn diese aus Blech besteht, gegen 14,5 g. Wenn dunneres Platin angewandt wird, so kann das Gewicht auf 8 g reduziert werden; jedoch habe ich es angebrachter gefunden, dieselben nicht aus zu dünnem Platin herzustellen, da sie

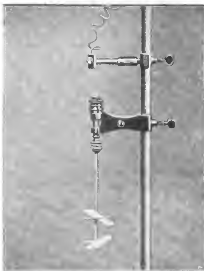


Fig. 171.

dann so zerbrechlich sind und die Niederschläge die Neigung haben, an den Kanten nicht gut zu haften. Das Gewicht der Gazeelektrode beträgt ungefähr 15 g. Da diese Elektroden weit weniger wiegen, als solche von Tiegel- oder Zylinderform, so sind sie natürlich auch viel billiger. Ein Tiegel wiegt gewöhnlich 45 bis 60 g und ein Zylinder 26 bis 28 g.

Diese Elektroden sind auch sehr geeignet zur Ausführung von elektrolytischen Trennungen; das Verfahren ist viel leichter als mit Tiegeln. Angenommen z. B., dass eine Mischung von Kupfer- und Eisensalzen elektrolysiert werden soll. Zunächst würde aus einer saueren Lösung das Kupfer nieder-

geschlagen und dann nach erfolgter Neutralisierung das Eisen heraus elektrolysiert werden. Wenn nun ein Tiegel benutzt wird, so muss die Lösung in ein Becherglas umgegossen werden, und da dies schnell erfolgen muss, ist Gefahr vorhanden, dass durch Vergiessen Verluste entstehen; ferner darf die sauere Lösung nicht mit dem Kupferniederschlag in Kontakt gelassen werden. Deswegen muss die Schale sofort gewaschen werden und die an ihren Seitenwänden hängen bleibende eisenhaltige Lösung geht verloren. Bei Anwendung einer Fahnenelektrode wird die Kathode schnell aus dem Becherglase herausgehoben und die Lösung sofort von ihren Seitenflachen abgewaschen, während sie über der Oberseite des Becherglases hängt; hierzu dient eine Waschflasche. Die Lösung im Becherglase kann dann ohne Uebergiessen in ein anderes Gefäss neutralisiert werden, und man vermeidet die sonst nötigen vielen Handgriffe.

Apparat für rotierende Elektroden.

Es ist oft erforderlich, bei der Elektrolyse die Lösung in Umruhrung zu erhalten. Dies geschieht gewöhnlich vermittelst eines Ruhrers, der von den Elektroden völlig getrennt ist und durch eine Wasserturbine oder einen Motor in Rotation versetzt wird. In vielen Fallen erzielt man jedoch erheblich bessere Resultate, wenn eine der Elektroden selbst in Umdrehung versetzt wird. Bei den meisten Formen roticrender Elektroden scheint bedeutende Schwierigkeit mit Bezug auf Erzielung eines guten elektrischen Kontakts bestanden zu haben; die angewandten Elektroden sind daher oft recht kompliziert gewesen. Fig. 171 zeigt eine Anordnung, die, wie ich gefunden habe, gut funktioniert.

Dieselbe besteht aus einem aus Kanonengut hergestellten Tragarm, dessen Ende eine Bohrung trägt, durch welche eine Welle hindurchgeht. Diese Welle trägt ein kleines Schraubenfutter (wie man solche zur Befestigung kleiner Bohrer an der Drehbank benutzt), das zur Befestigung des rotierenden Apparates dient. Die am Oberende der Welle angebrachte eingekerbte Rolle greift am glatt geschliffenen Oberende des Armes an. Die ganze Vorrichtung wird vermittelst Riemens durch eine Wasserturbine oder einen Elektromotor betrieben. Wie ich festgestellt habe, hat man bei dieser Anordnung vorzüglichen Kontakt; dieselbe arbeitet auch mit sehr geringer Reibung. Die Teile müssen etwas geschmiert werden; das beste Schmiermittel ist eine Mischung von Graphit und Vaselin. Die Wasserturbine, die sich sehr brauchbar erwiesen hat und lange Zeit funktioniert hat, ist mit Kugellagern versehen — eine ganz besonders hubsche Einrichtung — und wurde von der Firma Baird & Tatlock, Glasgow, bezogen.



Fig. 172.

Fig. 172 zeigt eine andere Form de Rotiervorrichtung, welche entweder vermittelst einer horizontalen oder einer vertikalen Rolle



Fig. 173.

betrieben werden kann und auch für den Betrieb von verschiedenen Apparaten in Serie geeignet ist. Die in Fig. 171 abgebildete Elektrode besteht aus Iridioplatin und hat sich mit recht gutem Erfolge bei der elektrischen Oxydierung organischer Substanzen verwenden lassen. Die Elektrode in Fig. 172 ist aus Aluminium.

Ich habe folgende Methode zur Herstellung rotierender Bleielektroden sehr geeignet gefunden. Dünnes Bleirohr, an das die Flügel zum Mischen der Flüssigkeit angelötet sind, ist über einen Stahlstab von gleichem Durchmesser wie die Ausbohrung des Rohres gezogen. Der Stahlstab ragt etwa 1 Zoll über das Oberende des Rohres hervor, so dass es in dem Schraubenfutter festgemacht werden kann. Das Rohr ist unten und oben verlötet, damit die Lösung nicht zwischen Rohr und Stahlkern hineinlaufen kann. Wenn ein Mittelkern wie dieser nicht benutzt wird, so sind Bleielektroden für Rotationszwecke nicht fest genug.

Rotierende Kathode für Analysen.

In Fig. 173 ist eine rotierende Kathode und feststehende Anode für elektrolytische Niederschläge abgebildet. Man findet, dass die Niederschlagsgeschwindigkeit eines Metalls aus seinen Lösungen bedeutend beschleunigt wird und eine höhere Stromdichte angewandt werden kann, wenn die Kathode in schneller Bewegung erhalten wird. Die Kathode ist ein kleiner Zylinder aus Platingaze, der eine Gesamtoberfläche von ungefähr 25 cm^2 besitzt. Die Anode B hat die Form eines Doppelkreises aus festem Platindraht und ist mit vier kleinen Querteilchen versehen, die in Zwischenräumen angebracht sind und ein Rotieren der Flüssigkeit mit der Kathode verhindern sollen. Natürlich würde bei Superoxydniederschlägen die rotierende Elektrode zur Anode werden. Ein Zylinder aus Platinblech liefert gleichfalls sehr gute Resultate, aber in diesem Falle wird auf der Innenfläche sehr wenig Metall niedergeschlagen. Längsspalten beseitigen zwar teilweise die Schwierigkeit, aber bei Anwendung von Gaze, wie die Figur es zeigt, wird der Niederschlag innen und aussen so ziemlich gleichmässig.

DER ELEKTRISCHE OFEN. SEIN URSPRUNG, SEINE ENTWICKLUNG UND SEINE ANWENDUNGSFORMEN.

Von *Adolphe Minet,* (Schluss.)
Herausgeber der Zeitschrift »L'Electrochimie«.

2. Klasse. — Das in Freiheit gesetzte Element ist von gleicher Dichte wie der Elektrolyt.

Die Elektrometallurgie von Elementen, deren Dichte so ziemlich dieselbe ist wie die des Elektrolyten, bietet wegen der Mühe, die man hat, das Metall zu sammeln, gewisse Schwierigkeiten. Nur die Elektrometallurgie des Magnesiums hat von den Industrien dieser Art industrielle Bedeutung gewonnen; die drei in Betracht kommenden Apparate zeigen untereinander gewisse Aehnlichkeiten.

Fischer'scher Ofen (1894).

Dieser Apparat besteht aus einem Porzellangefäss *VV* (Fig. 174), das von aussen her erhitzt wird. Dieses Gefäss erhält einen Asbestdeckel, der es vollständig schliesst, aber einen Eisendraht *e* hindurch lässt, der als Kathode dient; eine poröse Röhre *oo*, die in der Mitte eine Kohlenanode *A* enthält; eine Röhre *t* für den Zutritt eines reduzierenden Gases in die Kammer, in der das Magnesium dargestellt wird.

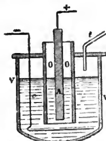


Fig. 174. Ofen Fischer.

Der Graetzel'sche Ofen.

Graetzel hat das Verdienst, den ersten wirklich praktischen Apparat für die elektrolytische Darstellung von Magnesium geschaffen zu haben.

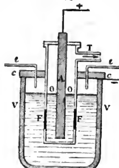


Fig. 175. Ofen Graetzel.

Das Gefäss *VV* (Fig. 175), das den Elektrolyten enthält, ist aus Metall, meistens aus Gusseisen, und dient als Kathode; es ist hermetisch geschlossen durch einen Deckel *CC*, der die Röhren *tt'* und ein poröses Gefäss *oo* hindurch gehen lässt.

Die Röhren *tt* dienen für das Einführen und Entweichen eines reduzierenden Gases, das die Oxydation des Magnesiums verhindert, wenn dieses an die Oberfläche des Bades geht und dort schwimmt.

Das poröse Gefäss *oo* ist von Zylinderform und unten geschlossen, aber mit verschiedenen Seitenfenstern in der Nähe des Bodens versehen, sodass die geschmolzenen Salze in der Wanne *VV* und dem Gefäss *oo* leicht auf das richtige Niveau eingestellt werden können; letzteres enthält in der Mitte eine vertikale Anode *A*, seitlich nach oben hin eine Abzugsröhre *T*, durch die das Chlor nach und nach entweicht; der Elektrolyt besteht aus Magnesiumchlorid.

Borchers'scher Ofen.

Borchers hat einen zugleich von dem Fischer'schen und vom Graetzel'schen Apparat abgeleiteten Ofen konstruiert. Derselbe besteht (Fig. 176) aus einer Metallwanne *VV*, die als Anode dient und von aussen erhitzt wird; die Wanne wird hermetisch vermittelst eines Deckels geschlossen, durch

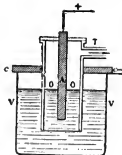


Fig. 176. Ofen Borchers.

den ein poröses Gefäss ohne Boden *oo* hindurch geht. Die Röhren *t*, *t'* sind weggelassen; das zwischen der Oberfläche des Bades und dem Deckel *cc* in der Kathodenkammer enthaltene Luftvolumen ist im übrigen zu klein, als dass der von der Oxydation des Magnesiums herrührende Verlust an diesem Metall recht bedeutend wäre.

Von den anderen Metallen, die sich ihrem Elektrolyten gegenüber unter denselben Dichteverhältnissen befinden wie Magnesium, ist das Beryllium zu erwähnen, das Lebeau im Laboratorium durch Elektrolyse des geschmolzenen Fluorides dieses Metalls dargestellt hat.

3. Klasse. — Das freiwerdende Element ist von geringerer Dichte als der Elektrolyt.

Zwei von den hierzu gehörenden Metallen sind durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Salze dargestellt worden: Natrium und Lithium. Besonders aber bei Natrium sind bisher die Untersuchungen und Anwendungen zahlreich gewesen. Die für die Darstellung des einen dieser Metalle geeigneten Apparate sind im übrigen auch auf das andere anzuwenden.

Wir kennen schon den Minet'schen Ofen, der die 5. Form von den vom Verfasser konstruierten ist (1890).

Der Graubau'sche Ofen (1886).

Dieser Apparat ist um 4 Jahre älter als der vorhergehende. Er besteht aus einer Metallwanne *VV* (Fig. 177), die von aussen

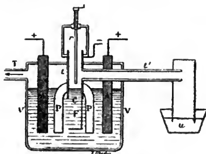


Fig. 177. Ofen Grabau.

erhitzt wird und den Elektrolyten aufnimmt; die Kathode *C* besteht aus einer Metallröhre *tt'*, die sich in einen Metalldraht *F* verlängert; die Röhre *t* passt mit sanfter Reibung in eine Porzellanglocke *PP* mit Doppelwänden; das Natrium, das spezifisch leichter ist als das geschmolzene Bad, sammelt sich an der Oberfläche des Bades im Innern der Röhre *t* an; von dort aus fliesst es in das Gefäss *u*, durch die Röhre *t'* hindurch.

Der Elektrolyt ist Natriumchlorid; das sich an der Anode *A* bildende Chlor entweicht durch die Röhre *T* hindurch nach aussen.

Borcher's Ofen.

Dieser Ofen besteht aus zwei kommunizierenden Gefässen (Fig. 178), die vermittelst einer besonderen Vorrichtung mit einander verbunden sind (Fig. 179).

Die eine dieser Gefässe, *K*, dessen Innenwände als Kathode dienen, besteht aus Eisen; das andere, *A*, aus Porzellan oder feuerfestem Thon, dient als Anodenkammer.

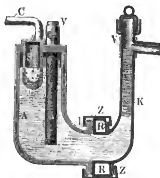


Fig. 178. Ofen Borchers.

Die Kammer *A* ist mit einem Deckel mit 3 Oeffnungen versehen, durch den die Anode *a*, ein Probierröhrchen *S* (dasselbe ist mit Löchern versehen und dient dazu, das Natriumchlorid in das Bad einzuführen) und eine Entwicklungsröhre *c* für das Chlor hindurchgeht.



Fig. 179. Ofen Borchers, Verbindungsvorrichtung für die beiden Gefässe.

Das Gefäss *K* endigt in Form *V*; das Natrium entweicht durch dasselbe in dampfförmigem oder flussigem Zustande, je nach der Temperatur.

Das Zusammensetzen der beiden Gefasse bot zu Anfang einige Schwierigkeiten; Borchers erreichte dasselbe vermittelst eines hohlen Zwischenringes aus Metall *R* (Fig. 179), der sich abkühlen lässt, und einer Reihe von Klemmen *Z*, die der Ring und die Ränder der Gefässe *A* und *K* an mehreren Punkten der Peripherie des Ringes umfassten.

Beeker'scher Ofen.

Dieser Apparat besteht aus einer Wanne *A* (Fig. 180) aus Metall, dessen Boden mit einer weiten Röhre *a* versehen ist, die zum Durchlassen des Stabes *b* bestimmt ist, die an ihrem Ende die eigentliche Kathode *B* trägt.

Das untere Ende der Röhre *a* ist mit einem Zylinder aus isolierendem Material *a*

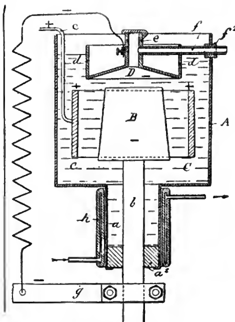


Fig. 180. Ofen Becker.

(Bimsstein, Porzellan oder feuerfestem Thon) versehen; durch eine Oeffnung im Mittelpunkt geht der Stab *b* hindurch. Die Röhre *a* ist von einem Kuhlmantel mit Doppelhülle *k* oder einer anderen Kühlvorrichtung umgeben.

Die Kuhlung der Röhre *a* hat den Zweck, den darin enthaltenen Elektrolyten fest zu machen, so dass jedes Entweichen zwischen dieser Röhre und dem Stopfen *a* vermieden wird.

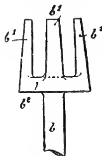


Fig. 181.

Die Kathode *B* besteht aus einem Metallstuck mit leicht konischer Oberfläche,

so dass die an derselben entstehenden Metallteilchen leicht in gerader Linie an die Oberfläche des Bades steigen können.

Fig. 181 zeigt eine Kathode anderer Form; dieselbe besteht aus einer gewissen Zahl rechtwinkliger, quadratischer oder runder Stangen *b'*, die mit dem am Ende der Stange *B* befestigten Stück b² aus einem Stück gegossen sind.

Unmittelbar oberhalb der Kathode hängt ein Metallstück von konischer Form *D*, das von dem Apparat isoliert und zum Sammeln der an die Oberfläche des Elektrolyten aufsteigenden Metallkügelchen dient. Man kann ihnen, wie die Fig. 180 und 182 angeben, zwei verschiedene Anordnungen geben; die

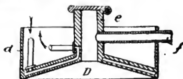


Fig. 182.

letztere gestattet, im Innern ein Gas oder eine Kühlflüssigkeit zirkulieren zu lassen.

Lithium wird nicht, wie Natrium, in industriellem Maassstabe nach diesem Verfahren gewonnen; aber seine Darstellung im Laboratorium ist von zwei Chemikern, Hiller (1863) und neuerdings Guntz in Nancy, untersucht worden.

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.* (Fortsetzung.)

Wenn man die elektrischen Schläge dieser Säulen mit einander vergleicht, so findet man zwar, dass der Schlag der zehnfachen Säule stärker als der einer einzigen Säule ist, weil das Gefühl auch von der Menge der Elektrizität affiziert wird; aber ohne Vergleich gewaltsamer ist der Schlag, welchen die einzelnen durch ihre entgegengesetzten Pole mit einander in Verbindung gesetzten 10 Säulen geben, weil hier vorzüglich die Heftigkeit, womit die Entladung geschieht, auf das Gefühl wirkt.

Indessen nimmt mit der Intensität auch die Menge der verteilten Elektrizität um etwas zu, jedoch in sehr geringem Verhältnisse. Guy-Lussac und Thenard haben durch Versuche ermittelt, dass die Grösse der elektrochemischen Wirksamkeit einer Säule, welche hauptsächlich von der Menge der Elektrizität abhängt, in dem Verhältnisse der Kubikwurzeln von der Anzahl der Plattenpaare zunimmt. So werden, zur Verdoppelung der elektrochemischen Wirkung einer aus 64 Plattenpaaren bestehenden Säule, 512 Paar Platten erfordert, weil 64 der Kubus von 4 und 512 der Kubus von 8 ist, so dass daher die Anzahl der Platten 8 mal grösser sein muss, wenn die elektrochemische Wirkung verdoppelt werden soll.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, 1. von der Veränderung, welche die Flüssigkeit in der Säule erleidet, und 2. von den physischen und chemischen Erscheinungen zu sprechen, welche bei Entladung der Säule hervorgebracht werden.

1. Die Veränderung der Flüssigkeit ist von höchst merkwürdiger Art. Schon oben ist erwähnt worden, dass während der elektrischen Entladung gewisse Bestandteile zum positiven Metalle, andere zum negativen geleitet werden, und dass dies nach einer gewissen Ordnung erfolgt, so dass bei einfachen Körpern der Sauerstoff, bei zusammengesetzten aber die Säuren auf die positive Seite treten; auf der negativen Seite aber die einfachen brennbaren Körper, und von den zusammengesetzten alle diejenigen Oxyde sich ansammeln, welche mit Säuren Salze bilden können und zum Sauerstoff eine grössere Verwandtschaft als der Wasserstoff haben, wie z. B. Alkalien, Erdarten, die Oxyde des Zinks, Mangans, Ceriums und mehrere andere Metalle. Bei einer Säule z. B., welche von Zink- und Kupferplatten, mit Pappscheiben, die mit einer Auflösung von salzsaurem Natron angefeuchtet sind, aufgebaut wird, sammelt sich auf der Kupferseite der Wasserstoff des Wassers, welcher in Gasgestalt entweicht und das Natron des Salzes, welches in der Flüssigkeit zurückbleibt; auf der Zinkseite hingegen häuft sich der Sauerstoff des Wassers und die Säure des Kochsalzes an; der Sauerstoff entweicht

aber nicht als Gas, sondern verbindet sich mit Zink und Salzsaure zu salzsaurem Zink. Sobald alles Alkali sich am Kupfer und alle Säure am Zink gesammelt hat, hört die Wirksamkeit der Säule auf; gewöhnlich nimmt die Wirkung schon dann ein Ende, wenn das Zink sich mit einer dicken Oxydhaut überzogen hat, welche die Leitung unterbricht. In Trog-Apparaten, wo die Beweglichkeit der Flüssigkeit es verhindert, dass die bei der Entladung entwickelten Bestandteile ruhig auf ihrer gehörigen Stelle bleiben, würde daher die Elektrizitat immer fortdauern, wenn nicht die Oxydation des Zinks, wodurch dieses Metall zuletzt einen Ueberzug bekommt, die Leitung unterbräche.

Ich habe bereits angefuhrt, dass die elektrischen Erscheinungen der Säule desto intensiver sind, je leichter sich die Flüssigkeit ersetzt, d. h. je weniger Kraft dazu erfordert wird, ihre Bestandteile von einander zu trennen und einen jeden nach seiner elektrischen Seite hin zu führen. Darum folgt, dass, wenn wir in dem angeführten Beispiele unsere Säule so aufbauen, dass wir statt des Kochsalzes eine Auflösung seiner Bestandteile, nämlich: flüssige Salzsäure und ätzendes Natron, anwenden, und diese Bestandteile in einer solchen Ordnung mit den Metallen in Verbindung bringen, welche derjenigen Ordnung, worin sie sich beim Aufhören der Wirkung der Säule befinden, entgegengesetzt ist, d. h. wenn wir die Saule so aufbauen, dass Kupfer, Zink, Pappe mit ätzendem Natron, Pappe mit Salzsäure, Kupfer, Zink u. s. f. auf einander folgen; dass in diesem Falle die Säure weit leichter an die Zinkseite, das Alkali aber ebenso leicht an das Kupfer treten kann, als wenn die Saure und das Alkali mit einander verbunden sind und erst von einander geschieden werden müssen. Daher bringt auch eine Säule, auf diese Weise aufgebaut, eine ganz ungewöhnliche und weit grössere elektrische Wirkung hervor, als wenn sie mit einer Lösung von salzsaurem Natron aufgestellt wird.

Ihre Wirkung nimmt indessen in dem Masse ab, als Säure und Natron sich mehr und mehr zu Kochsalz verbinden, und wird, wenn beide sich völlig neutralisiert haben, bedeutend schwächer, dauert aber doch noch so lange fort, bis der grösste Teil der Bestandteile der Flüssigkeit sich auf entgegengesetzten Wegen ausgeschieden hat, d. h. bis das Alkali an das Kupfer und die Säure an das Zink getreten ist. Noch belehrender lässt sich ein Versuch dieser Art mit der Röhrenbatterie, Fig. 183, anstellen, wenn man das Alkali in den unteren Teil der Röhre fullt, und dann die Säure behutsam darauf giesst, damit sich beide nicht vermischen. Noch sichtbarer ist der Erfolg, wenn man beide Flüssigkeiten vorher mit etwas Rotkohltinktur färbt, wovon die Säule rot und das Alkali grün wird; sowie nämlich beide Flüssigkeiten sich dann durchdringen, kommt auch auf den Stellen, wo sie einander neutralisieren, die blaue Farbe des Rotkohls wieder zum Vorschein.



Fig. 183. Nach Berzelius.

Diese Art Säulen haben sonach zwei verschiedene Wirkungszeiten: 1 eine kräftigere, die bis zur Verbindung des Alkalis mit der Säure geht, in welcher die elektrische Entladung durch die gegenseitige Anziehung der Saure und des Alkalis unterstützt wird, und 2. eine schwächere, in welcher diese Anziehung der elektrischen Entladung entgegenwirkt, weil letztere erst die von der Saure und dem Alkali eingegangene Verbindung wieder zerstören muss, um beide Bestandteile nach entgegengesetzter Richtung abzuleiten. Offenbar tritt bei unseren gewöhnlichen, mit Kochsalzauflösung aufgebauten Säulen nur diese letztere Periode ein, und das Schema für die wirksamste Saule bleibt daher: Kupfer, Zink, Alkali, Säure, K., Z., A., S. u. s. f.; und eine solche Saule fahrt so lange zu wirken fort, bis folgende Ordnung. Kupfer, Zink, Saure, Alkali eingetreten ist.

Baut man eine Säule gleich anfänglich in dieser letzteren Ordnung auf, so ist sie zwar nicht schlechterdings unwirksam, allein ihre Wirkung ist doch höchst schwach und nicht anders, als wenn man blosses Wasser zum Anfeuchten der Papierscheiben anwendete. Dieses wird nämlich in seine Bestandteile zerlegt, der Wasserstoff tritt an das Kupfer, der Sauerstoff aber verbindet sich mit dem Zink, und die Entladung hat auch ihren Fortgang, die Anwesenheit des Alkalis und der Saure trägt aber nichts weiter dazu bei, als dass das Wasser dadurch etwas mehr leitend wird.

Die bisher beschriebenen elektrischchemischen Erscheinungen finden bloss bei fortdauernder Entladung der Säule statt. Unterbricht man diese, oder häufen sich die Elektrizitäten unentladen in den Polen an, so geht weiter keine Veränderung in der

Flüssigkeit vor. Könnte man die Pole in absoluter Isolierung erhalten, so würde auch die Flüssigkeit durchaus unvermindert bleiben. Allein, da in jedem Augenblicke ein Teil der angehäuften Elektrizitäten von der umgebenden Luft entladen wird, so bewirkt dies auch in der Flüssigkeit noch eine kleine Veränderung, und man findet das Zink selbst dann etwas angegriffen, wenn die Säule unentladen stehen bleibt. Es ist daher nicht die Entwickelung der Elektrizität in der Säule, welche die elektrochemischen Erscheinungen hervorbringt, sondern diese rühren von der Entladung der Elektrizität durch die leitende Flüssigkeit her.«

p. 104 kommt dann die Beschreibung der physisch-chemischen Phänomene, die aber erst von nachfolgender Stelle an für uns von Interesse werden.

p. 105: »Wenn man grosse Plattensäulen durch kleine Mengen von Flüssigkeit entladet, so werden diese erwärmt und geraten zuletzt ins Sieden; wenn man z. B. eine Salzauflösung in ein kleines konisches Metallgefäss füllt, welches mit dem einen Pole in Verbindung steht, und dann ein dickes Metallstück, z. B. eine Kugel, welche den Umkreis des Gefässes nicht ganz ausfüllt, in die Auflösung bringt, so wird diese innerhalb weniger Minuten kochend heiss. Zu einem guten Gelingen dieses Versuches wird jedoch erfordert, dass die Säule sehr kräftig ist und die entladenden Metalle so viel Oberfläche als möglich haben, weil sonst die Elektrizitäten nicht in hinreichender Menge in das Wasser eindringen und dieses nicht ins Kochen bringen können. Ist die Masse der Flüssigkeit gross, die Säule aber schwach, so wird jene von der Luft ebenso schnell wieder abgekühlt, als sie erwärmt wird, und ihre Erwärmung ist daher unmerklich.«

p. 108: »Die chemischen Wirkungen der Entladung gleichen mit geringem Unterschiede denjenigen, welche zwischen jedem Plattenpaare vorgehen. Wenn man (Fig. 184) eine Glasröhre an beiden Enden mit einem Korke verschliesst und durch jeden Kork einen Metalldraht so tief in die Röhre hineinführt, dass die inneren Enden der Drähte etwa $^1/_8$ Zoll von einander abstehen, dann die Röhre mit einer Flüssigkeit füllt, den oberen Kork mit einem Ableitungsrohre für die gasförmigen Stoffe versieht und sodann jeden dieser Drähte mit einem Pole der Säule in Verbindung bringt, so wird die Flüssigkeit in der Röhre auf dieselbe Weise zersetzt, als dies geschehen sein würde, wenn die Flüssigkeit zwischen den entgegengesetzten Metallen der Säule selbst eingeschlossen gewesen wäre, und man kann diesen Entladungsapparat wie ein neues Plattenpaar der Säule ansehen, durch welchen die Pole mit einander in Verbindung gebracht werden. Dabei kommt nicht einmal auf die Beschaffenheit

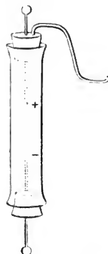


Fig. 184. Nach Berzelius.

der Metalldrähte etwas an, sie können aus einerlei oder aus verschiedenen Metallen bestehen und selbst in verkehrter Ordnung, d. h. gegen die Ordnung der in der Säule befindlichen Metalle, gegen einander gestellt

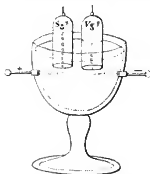


Fig. 185. Nach Berzelius.

werden; dies alles hat keinen Einfluss, weil die intensive Ladung der Säule diese kleinen Hindernisse überwindet. Es zeigt sich dabei dieselbe Zerlegung der Flüssigkeit, die wir

oben erwähnten, nur auf eine mehr in die Augen fallende Weise. Ist nämlich die Flüssigkeit blosses Wasser, so entsteht am — Drahte ein Strom von Wasserstoffgas, am + Drahte aber, wenn er aus Gold oder Platin besteht, ein Strom von Sauerstoffgas; beide Gasarten können in einem kleinen Apparate (Fig. 185) unter besonderen Glasglocken, eine jede unvermischt mit den vorher mit ihr verbundenen Bestandteilen, aufgefangen werden. Besteht der + Draht nicht aus Gold oder Platin, sondern aus einem leicht oxydierbaren Metalle, z. B. Kupfer, so senken sich von seiner Oberfläche immer mehr zunehmende Wölkchen von Kupferoxyd nieder, welche daher entstehen, dass der Sauerstoff, statt Gasgestalt anzunehmen, sich mit dem Kupfer verbindet. Ist hingegen die Flüssigkeit Schwefelsäure, so wird am — Drahte Schwefel abgesetzt und am + Drahte Sauerstoff entwickelt. War die Flüssigkeit ein Salz, so sammelt sich am — Drahte ausser dem Wasserstoffgas, welches entweicht, auch das Alkali oder die Erdart, mit einem Worte, die Basis des Salzes, während um den + Draht herum das Sauerstoffgas entweicht und die Säure des Salzes sich ansammelt; dabei bleiben beide an ihrem Drahte in freiem Zustande. Wenn der positive Draht nicht aus Gold oder Platin besteht, so wird er durch den ausgeschiedenen Sauerstoff des Wassers oxydiert, und dieses Oxyd bildet mit der Säure des Salzes ein Metallsalz. Enthält die Flüssigkeit selbst ein Salz eines Metalles, welches bedeutend geringere Verwandtschaft zum Sauerstoff als der Wasserstoff des Wassers besitzt, so wird das Wasser gar nicht, sondern nur das Metallsalz zerlegt, und zwar auf die Weise, dass der Sauerstoff des Metalloxyds nebst der Säure an den + Draht geht, das Metall aber gefällt wird oder sich an dem — Drahte in metallischer Gestalt anlegt.

Aus allem diesen ersieht man daher, dass bei den Entladungen durch eine Flüssigkeit Sauerstoff und Säuren vom negativen Pole abgestossen und vom positiven angezogen werden. Hierbei werden die Verwandtschaften der Körper überwunden, die stärksten chemischen Banden gelöst und die Körper in ungebundenen Zustand versetzt. Alle Körper werden nicht mit gleicher Leichtigkeit und im allgemeinen um so weniger leicht zerlegt, je mehr sie mit Wasser verdünnt sind. Körper, welche in der Regel durch kleine Säulen keine Zersetzung erleiden, z. B. Kali und Phosphorsäure, werden durch grosse Plattensäulen leicht zerlegt, wenn man sie mit so wenig Wassergehalt als möglich anwendet, so dass es vielleicht keine chemische Verwandtschaft giebt, die nicht innerhalb des Wirkungskreises einer hinreichend kräftigen elektrischen Säule aufgehoben und überwunden werden könnte. Dessenungeachtet giebt es noch verschiedene Körper, an welchen wir deutlich wahrnehmen, dass sie aus Sauerstoff und einem brennbaren Radikal zusammengesetzt sind, die wir aber dennoch durch Elektrizität bis jetzt nicht haben zerlegen können, und das vermutlich deshalb, weil dazu noch eine intensivere Elektrizität erfordert wird, als man bisher angewendet hat.

Da diese Erscheinungen schwerlich statthaben könnten, wenn nicht die chemischen Verwandtschaften, im ganzen genommen, als Wirkungen elektrischer Kräfte zu betrachten wären, so liegt in der vollkommenen Entwicklung dieses Gegenstandes der Schlüssel zur Theorie der Chemie.

Der Umstand, dass die Bestandteile des Wassers nach der Zerlegung sich von einander trennen und jeder von ihnen um den entsprechenden Draht sich ansammelt, und zwar selbst dann, wenn die Drähte weit von einander abstehen oder gar z. B. durch einen vegetabilischen oder animalischen Stoff von einander getrennt sind, war anfangs schwer zu erklären, zumal da keines dieser gasartigen Bestandteile in einer bemerkbaren Menge im Wasser löslich ist. Wenn man

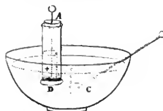


Fig. 186. Nach Berzelius.

z. B. eine Glasröhre *A D* (Fig. 186) an dem einen Ende mit einer feuchten Blase anbindet, sie zu $^2/_3$ mit Wasser anfüllt, dann in ein anderes Gefäss mit Wasser eintaucht, in dieses letztere einen Draht *B C* hineinbringt und in das Wasser der Glasröhre ebenfalls einen Draht steckt, so wird der positive Draht Sauerstoff, der negative aber Wasserstoff entwickeln, ungeachtet beide Wasserportionen durch die Blase von einander getrennt sind. Diese Trennung ist indessen blos scheinbar, weil das Wasser die Blase erweicht, ihre Zwischenräume ausfüllt

und daher in beiden Gefässen ein zusammenhängendes Ganze ausmacht.

Die Wanderung der Bestandteile nach ihren verschiedenen Polen ist nicht mehr schwer zu begreifen, nachdem man darüber im Reinen ist, dass dazu ein ununterbrochener Zusammenhang der Flüssigkeit unumgänglich erfordert wird. Es sei *AB* (Fig. 187) der + Draht einer Säule, und *BC* der — Draht; der Abstand zwischen beiden sei mit Wasser angefüllt, welches wir uns als aus Atomen Sauer- und Wasserstoff zusammengesetzt denken, und die wir mit Kugeln bezeichnen;

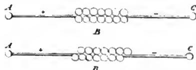


Fig. 187 und 188. Nach Berzelius.

die obere Reihe der Kugeln gehöre dem Wasserstoff, die untere dem Sauerstoff an. Wenn die Säule noch nicht wirksam ist, stehen die Kugeln wie in Fig. 187; fängt sie aber an zu wirken, und der + Draht stösst den Wasserstoff ab und zieht den Sauerstoff an, so wie der — Draht diesen abstösst und den Wasserstoff an sich zieht, so muss dann die Reihe der Wasserstoffkügelchen sich nach dem — Drahte, die Reihe der Sauerstoffkügelchen aber sich nach dem + Drahte hin bewegen, und die blosse Ansicht der Fig. 188 ist hinreichend, zu zeigen, dass kein Wasser- oder Sauerstoff eher, als an dem entsprechenden Drahte frei werden kann, und dass das zwischen beiden Drähten befindliche Wasser stets unzerlegtes Wasser bleiben muss. Es liegt am Tage, dass die Erklärung dieselbe bleiben muss, wenn man die obere Reihe der Kugeln Metall, Alkali oder Erde, und die untere Reihe Sauerstoff oder Säure nennen will.

Die Gestalt, welche die dabei frei werdenden Körper annehmen, rührt nicht von der Elektrizität her, sondern wird durch ihre chemische Natur bestimmt; gasförmige entweichen als Gas, unlösliche werden gefällt, und lösliche bleiben in der Flüssigkeit, um den entladenden Leiter herum zurück.«

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. (Elektrot. Rdsch. 1903. 20. 201.)

Die neue Erregerflüssigkeit von Dr. Auer v. Welsbach ist gekennzeichnet durch ihren Gehalt an Cersalzen. Ihre Anwendung stützt sich auf einige neue, vom Erfinder gemachte Beobachtungen, die im folgenden kurz angegeben werden sollen.

Die Lösungen der von den Cersuperoxyden sich ableitenden Salze wirken in der galvanischen Zelle in hohem Masse erregend und depolarisierend. Dies gilt vornehmlich von den Cerisulfaten. Bei der Elektrolyse der Cerosalze bilden sich ausser den von Sesquioxyd Ce_2O_3 und Dioxyd CeO_2 sich ableitenden Salzen je nach dem Verdünnungsgrad und der Basizität der Losung noch viele andere Verbindungen. Die Bildung der Cerisalze erfolgt bei genügender Oberfläche der Elektroden überaus leicht. So rasch nun die Oxydation der Cersalze vor sich geht, ebenso schnell erfolgt ihre Desoxydation bei Einwirkung gewisser, stark reduzierend wirkender Stoffe, wie Wasserstoff im status nascens.

Cerisulfat zersetzt sich bekanntlich in nicht stark saurer wässeriger Losung leicht unter Bildung von schwer löslichen, mehr oder weniger CeO_2 enthaltenden basischen Salzen. Diese Zersetzung wird durch die Gegenwart von Zinksulfat verhindert. Neutrale Zinkvitriollösungen lösen basisches Cerisalz unter Bildung eigentümlicher, sehr leicht löslicher Salze auf. Aehnlich wie Zinkvitriol verhalten sich die Sulfate von Kadmium, Lithium, Aluminium und vieler anderer Elemente.

Cerisalzlösungen greifen, so heftig deren oxydierende Wirkung im allgemeinen ist, sonderbarer Weise selbst leicht zerstörbare organische Körper, wie Cellulose, nicht in erheblichem Masse an. Die reine Cerosulfatlösung wird wie eine Cerozinksulfatlösung durch reines Zink nicht zersetzt. Aehnlich verhält sich reines Aluminium, Kadmium und viele andere Metalle und deren Amalgame, ausgenommen Aluminium-Amalgam.

Zum Aufbau der negativen Polelektrode können folglich viele Metalle in Anwendung kommen, und zwar eignen sich alle jene Metalle, deren Salze in wässeriger Lösung unter Metallabscheidung elektrolysierbar sind, in wässeriger Lösung sich zu oxydieren vermögen und nicht zersetzend auf die Cerlosung einwirken. Zu diesen zählen Zink, Kadmium, Blei und deren Amalgame. Der Elektrolyt besteht in diesen Fällen aus einer wässerigen Lösung der Cersalze und der betreffenden Schwermetallsalze.

Da der Sammler in vielen Fällen technisch um so günstiger arbeitet, je konzentrierter der Elektrolyt in Bezug auf Cergehalt und Kathodenmetall ist, ist es im allgemeinen vorteilhaft, Gemenge verschiedener Salze anzuwenden. Hierzu eignen sich alle Salze und Doppelsalze, die im Wasser reichlich löslich sind und auf das Kathodenmetall nicht zersetzend einwirken.

Beim Laden des Sammlers erfolgt die Ausscheidung des die negative Polelektrode aufbauenden Metalles, z. B. Zink, bei den meisten Salzen wie den Sulfaten in zusammenhängendem, rein metallischem Zustande. Eine eigentümliche Ausnahme hiervon bilden stark nitrathaltige Lösungen. Aus ihnen scheiden sich schwarze, cerhaltige Krusten oder, wenn sie Ammonsalze enthalten, gelbe, mit angesäuertem Wasser Wasserstoff entwickelnde Produkte ab, die einen regelmässigen Betrieb des Sammlers ausschliessen.

Für die positive Polelektrode eignet sich reiner Kohlenstoff am besten. Die der unmittelbaren Einwirkung des Stromes ausgesetzten Teile der Oberfläche der Elektrode sollen aus homogenem Kohlenstoff bestehen. Gewöhnliche, aus Kohlepulver in der bekannten Weise erzeugte Elektroden sind nicht empfehlenswert, da sie bei Ueberladung leicht zerbröckeln oder zerstäuben.

Alle Arten von Ausführungsformen, die man elektrischen Stromsammlern bisher gegeben hat, können für die »Cersammler« in Anwendung gebracht werden. Im allgemeinen wird es sich empfehlen, die Erregerflüssigkeit dem jeweiligen Ladungs- und Entladungsstrome entsprechend durch die Zelle strömen zu lassen. Die positive Polelektrode sei stets von möglichst grosser Oberfläche und gestatte das Durchströmen des Elektrolyten.

Was im vorstehenden über die leicht löslichen Cerosalze gesagt wurde, gilt im allgemeinen auch für die schwer löslichen Salze, namentlich dann, wenn die positive Polelektrode sie in fein verteilter Form enthält. N. —

Neuer Elektrolyt für den Wehneltunterbrecher. Hauser (La Energia electrica, Madrid, 1903. 5. 97. u. Elektrot. Neuigkeits-Anz. Wien).

Die verdünnte Schwefelsäurelösung, die man gewöhnlich verwendet, besitzt folgende Fehler: 1. Die Spannung zum Betriebe des Unterbrechers muss ziemlich hoch sein; 2. der Strom, der in der Primärspule des Induktoriums fliesst, ist wegen dieser hohen Spannung unnötig stark. Der erste Nachteil, der übrigens nur für kleinere Induktorien von Bedeutung ist, ist von Carpentier beseitigt worden, indem er mit Hilfe einer ziemlich komplizierten Vorrichtung die Temperatur und damit die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöhte. Was den zweiten Fehler betrifft, so hilft man sich gegen denselben durch eine Erhöhung des Unterbrecherwiderstandes, indem man die Oberfläche der Platinspitze so stark verringert, dass diese auch bei geringem Strom in Glut gerät. Hauser schlägt zur Verringerung des primären Stromes eine Erhöhung der primären Impedanz vor, was man erreicht, indem man einen Elektrolyten verwendet, der unter sonst gleichen Bedingungen eine höhere Unterbrechungsfrequenz erzeugt. Hierzu eignet sich eine halbgesättigte Lösung von Magnesiumsulfat, die mit verdünnter Schwefelsäure leicht angesäuert wird. Mit diesem Elektrolyt kann man bei geringer Spannung arbeiten, obwohl er auch bei Spannungen bis 118 Volt befriedigend wirkt. Aus vergleichenden Versuchen mit verschiedenen Elektrolyten, deren Ergebnisse in Tabellenform im Originalartikel niedergelegt sind, folgt, dass mit wachsendem Salzgehalt die zum Betrieb nötige Mindestspannung sinkt. Durch den Zusatz von Kaliumalaun steigt die Unterbrechungsfrequenz beträchtlich. Es ergaben sich z. B. folgende Werte: Bei verdünnter Schwefelsäure von 1,195 spez. Gewicht begann der Unterbrecher bei 65 Volt und 26 Ampère zu wirken, bei Schwefelsäure von 1,305 bei 20 Volt und 15 Ampère, bei einem Gemisch von Schwefelsäure von 1,050 spez. Gewicht mit 20 % Magnesiumsulfat bei 20 Volt und 5 Ampère und bei 118 Volt 12,5 Ampère. — n.

Die elektrische Reduktion von Eisenerzen und die Verwandlung von Eisen in Stahl im elektrischen Ofen. Louis Simpson. (Electrochemical Industry, I, No. 8, pp. 277—279, 1903.)

In vorliegender Arbeit erörtert Verfasser die Bedingungen, unter denen die Herstellung von Stahl nach elektrischem Verfahren kommerziell lohnend ist. Er weist darauf hin, dass es durchaus nicht nötig sei, zu behaupten, dass der elektrische Ofen den Hochofen ganz verdrängen oder auch nur eine Umwälzung in der Stahlindustrie hervorrufen werde, um seine Existenzberechtigung zu erweisen. Aller Wahrscheinlichkeit nach würde der Hochofen unter gewissen Umständen auch in Zukunft zur Anwendung kommen; unter anderen Bedingungen wieder würde man mit Vorteil zu einem elektrischen Verfahren greifen, und zwar wäre hierbei vor allem die grössere oder geringere Nähe des Absatzgebietes vom elektrischen Ofen massgehend. Es ist heutzutage erwiesen, dass die Qualität von im elektrischen Ofen produziertem Stahl gleichmässig ist, und es scheint fast, als ob dieselbe höher stünde als die von gewöhnlichem Stahl. Die wichtigste Frage ist daher die, ob es möglich ist, bei Anwendung des elektrischen Ofens Stahl mit geringerem Kostenaufwand herzustellen, oder wenigstens zu demselben Preise wie bei anderen Methoden. Die meisten bisher angestellten vergleichenden Kostenrechnungen leiden jedoch an dem Fehler, dass die Basis, auf Grund deren sie ausgeführt sind, nicht vergleichbar ist.

Verfasser fasst schliesslich die Vorteile zusammen, die das elektrische Verfahren vor dem Hochofenverfahren voraus hat;

1. Der auf diesem Wege hergestellte Stahl ist gleichförmiger in seiner Qualität und kompakter.

2. In einem und demselben Werk, das nicht einmal gross zu sein braucht, können verschiedene Qualitäten von Stahl und Stahllegierungen, und

zwar mit minimalem Kostenaufwande hergestellt werden.

3. Die Leistungsfähigkeit des Werkes kann leicht gesteigert werden. Die Fabrik kann, ohne dass die Oefen Schaden nehmen, nach Wunsch geschlossen und in jedem Augenblick wieder in Betrieb gesetzt werden.

4. An geschulten Arbeitskräften sind nur Elektrotechniker und Metallurgisten erforderlich.

5. Die Kosten der zu entwickelnden Kraft werden durch die verminderten Kosten der Oefen aufgewogen.

6. Der Betrieb ist mit weniger Störungen verbunden. Im Falle von Reparaturen braucht der Betrieb durchaus nicht unterbrochen zu werden. Die geringen Kosten der Anlage eines elektrischen Ofens gestatten vielmehr den Bau von Reserveöfen, die in solchen Fällen leicht und schnell in Betrieb genommen werden können.

Folgende Bedingungen müssen zum Teil oder vollständig erfüllt sein, wenn der elektrische Ofen erfolgreich mit dem Hochofen konkurrieren soll:

Die Eisenerze müssen hohen Gehalt und hohe Qualität besitzen und dabei billig sein; ebenso muss billiger Kalk zur Verfügung stehen. Die elektrische Energie muss, gleichviel auf welchem Wege sie erzeugt wird, niedrig im Preise stehen, und schliesslich darf das Absatzgebiet nicht allzu fern vom Herstellungsort liegen.

A. G.

Die Elektrolyse des Wassers. F. W. Richards und W. S. Landis. (American Electrician, XV, No. 5, p. 227, 1903.)

In dieser vor der Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft vorgetragenen Arbeit geben die Verfasser die Ergebnisse einer ziemlich ausgedehnten Versuchsreihe wieder, bei der in dem einen Falle ein vollständig mit dem Elektrolyten gefülltes, geschlossenes Gefäss zur Verwendung kam. Es wurde eine recht dicke, starke Glasröhre benutzt, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, welche letztere vorher sorgfältig ausgekocht wurde, um sie von Gasen zu befreien. In die Enden wurden Platinelektroden eingebracht, worauf dieselben zugeschmolzen wurden. Wenn auch eine elektromotorische Kraft von 3,3 Volt angelegt wurde, so liess sich doch in der Lösung keinerlei Strom konstatieren; erst, als die Röhre aufgebrochen wurde, ging Strom hindurch. — Hierauf beschreiben die Verfasser einige Versuche, die zur Prüfung der Thomsen'schen Regel angestellt wurden. Bei dem einen wurden die elektromotorische Kraft und die Stromstärke sorgfältig bestimmt und zugleich die Joule'sche Wärme vermittelst der mit dem Thermometer bestimmten Temperaturerhöhung gemessen. Aus diesen Daten wurde das Zersetzungspotential berechnet und im Einklang mit der Thomsen'schen Regel gleich 1,49 Volt gefunden.

Bei einer anderen Beobachtungsreich wurde die Kathode mikroskopisch beobachtet, um die Bildung von Gasblasen festzustellen, während die Spannungsdifferenz allmählich um je 0,05 Volt erhöht wurde. Bei 1,45 Volt liessen sich keinerlei Gasblasen beobachten; dieselben traten erst bei 1,5 Volt auf.

Schliesslich untersuchten die Verfasser den sogenannten Reststrom. Unterhalb der eigentlichen Zersetzungsspannung geht bei jeder angelegten Spannung Strom über, und zwar nimmt dessen Intensität mit der Spannungsdifferenz zu. Die Konzentration der Schwefelsäure ist bei dieser Erscheinung ohne wesentliche Bedeutung; hingegen hängt die Stromstärke ganz erheblich von der im Elektrolyten aufgelösten Gasmenge ab. Die Grenze ist dann erreicht, wenn diese Gase (die wie Depolarisatoren wirken) aufgebracht sind; dann setzt der eigentliche Reststrom ein. Die Verfasser machten ferner Versuche mit 8,75 m von einander abstehenden Elektroden und andererseits mit solchen, deren gegenseitige Entfernung nur einen kleinen Bruchteil eines Millimeters betrug. Im ersteren Falle wurde vollkommene Uebereinstimmung mit dem Ohm-schen Gesetze konstatiert, während im letzteren Falle dieses Gesetz nicht gültig war.

Bei der Diskussion kritisierte C. Hering die Anwendung von Platinelektroden, an deren Stelle Goldelektroden geeigneter gewesen wären. Herr Reed erinnerte an einige Faraday'sche Versuche, aus denen hervorzugehen scheint, dass unterhalb einer gewissen Spannungsdifferenz metallische Leitung, oberhalb derselben elektrolytische Zersetzung besteht.

A. G.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. — Carl Luckow jr. in Köln a. Rh. — D. R. P. No. 137 076.

Geeignete Metallkörper werden als Elektroden der Elektrolyse von wässrigen Lösungen der Alkalihydroxyde oder der Erdalkalihydroxyde unterworfen, in denen sich unter 1000 Gewichtsteilen der Lösung höchstens 3 Gewichtsteile der genannten Hydroxyde befinden.

Elektrischer Sammler. — Thorwald Tage Agathon Hansen und Carl Christian Frederik Ferdinand Petersen in Kopenhagen. — D. R. P. No. 136 642.

Die den Sammler bildenden Elektroden bestehen in bekannter Weise aus Bleistreifen, die in geeigneten Abständen neben bezw. über einander angeordnet sind. Abweichend von den bisher bekannt gewordenen Elektroden ist die vorliegende aus zwei Gruppen von Bleistreifen hergestellt, von denen die Streifen der

einen Gruppe die der andern schneiden. Dies wird dadurch erreicht, dass entweder nur die Streifen der einen Gruppe lange, nicht bis zum Rande gehende



Fig. 189.

Einschnitte *t* haben, durch welche die Streifen der anderen Gruppe hindurchgesteckt werden, oder dass die Streifen beider Gruppen nur bis zur Mitte gehende



Fig. 190.

Einschnitte *m* haben und so senkrecht in einander gesteckt werden, dass nach dem Ineinanderstecken der Streifen der ungeschlitzte Teil der Streifen der einen



Fig. 191.

Gruppe auf dem geschlitzten Teil der Streifen der andern Gruppe ruht. Die Streifen werden mit einander verlötet, können aber auch an einem die Elektrode umschliessenden Rahmen befestigt werden.

Verfahren zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. — Luis de Torrès y Quevedo in Santander, Spanien. — D. R. P. No. 137 259.

Bei der Elektrolyse soll pulverförmiges Cementkupfer als Anode zur Anwendung kommen.

Verfahren zur Herstellung eines Verstählungsbades. — Henry Victor Bertrand in Paris. — D. R. P. No. 137 325.

In einem etwa 50 l fassenden, mit Wasser halb gefüllten Behälter aus Gusseisen werden aufgelöst 1 kg Bromkali und 5 kg Salmiak. Der Lösung werden etwa 5 kg Eisenfeilspäne oder Gusseisen- oder Stahlspäne zugesetzt, und das Bad wird unter ständigem Ersatz des verdampfenden Wassers etwa 4 Stunden lang gekocht, hierauf erkalten gelassen und mit kaltem Wasser, ohne dass die Feilspäne entfernt werden, aufgefüllt.

Das so hergestellte elektrolytische Bad hat eine unbegrenzte Dauer; es genügt ein kurzes Erhitzen unter Zusatz von geringen Mengen von Bromkali und Salmiak, um das etwa mit der Zeit trübe gewordene Bad wieder klar und gebrauchsfähig zu machen.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. — C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim. — D. R. P. No. 137 697. (Zusatz zum Patente 133 457.)

Das Verfahren zur Darstellung von Hydroxylamin durch elektrolytische Reduktion von Salpetersäure wird dahin abgeändert, dass man die Salpetersäure anstatt bei Gegenwart von Schwefelsäure bei Anwesenheit eines anderen sauren Elektrolyten der reduzierenden Wirkung des Stromes unterwirft.

Verfahren zum Herstellen lichtempfindlicher Selenzellen. — Otto v. Bronk in Berlin. — D. R. P. No. 137 800.

Die auf den Selenträger aufgezogenen Metalldrähte werden während des Auftragens des geschmolzenen Selens durch Gewichts- oder Federwirkung in gespanntem Zustande erhalten, derart, dass sie die ihnen anfänglich gegebene vollkommen parallele Lage unverändert beibehalten.

Galvanisches Doppelelement. — Hermann Bley in Ilmenau i. Th. — D. R. P. No. 138 227.

Es giebt galvanische Doppelelemente, bei welchen zwei in einander gesetzte und auf Spannung geschaltete Einzelelemente durch eine beiden Elementen gemeinsame doppelpolige Gefässelektrode aus Blei von einander getrennt sind. Die letztere ist nun in Kupfervitriollösung oder irgend einen sich ähnlich verhaltenden Elektrolyten eingesetzt, so dass sich eine als positive Polelektrode des äusseren Elementes dienende Schicht aus Kupfer oder anderen Metallen an der Aussenseite des Bleizylinders bildet, während die Innenseite desselben als negative Polelektrode des inneren Elementes dient.

Doppelwandiges Schutzgehäuse aus nicht leitendem Stoff für Sammlerelektroden. — Oskar Behrend in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 138 328.



Fig. 192.

Der die Elektrode aufnehmende, nur nach oben offene Behälter besitzt an zwei gegenüberliegenden Seiten parallel laufende Doppelwände, von denen die Aussenwände *b* mit den Innenwänden *a* an dem oberen und den seitlichen, jedoch nicht an den unteren Rändern mit einander fest verbunden sind, so dass zwischen ihnen schmale, nach unten offene, von dem Elektrolyten angefüllte Zwischenräume entstehen.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Karbonsäuren. — Dr. Martin Moest in Höchst a. M. — D. R. P. No. 138 442.

Das Verfahren zur Darstellung von Alkoholen bezw. Aldehyden besteht darin, dass man die Salze von aliphatischen und solchen aromatischen Karbonsäuren, welche die Karboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette enthalten, bei Gegenwart anorganischer

Salze der Elektrolyse unterwirft. Als anorganische Salze können solche Salze nicht verwendet werden, welche, wie die Haloide und Nitrite, schädliche Produkte an der Anode liefern.

Der einmal gebildete Alkohol bleibt im Elektrolyten unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmassregeln im wesentlichen unverändert. Doch wird derselbe unter anderen Verhältnissen direkt zum entsprechenden Aldehyd bezw. Keton oxydiert, so dass dann der Alkohol nicht das Endprodukt, sondern hauptsächlich ein Zwischenprodukt darstellt.

Bei der Ausführung des Verfahrens hat man insbesondere Rücksicht auf die Natur, die Mengenverhältnisse sowie die Konzentration der einzelnen Bestandteile zu nehmen. Ferner sind von massgebendem Einflusse die Stromdichte, die Temperatur und endlich, ob der Elektrolyt dauernd neutral, alkalisch oder sauer gehalten wird. Die diesbezüglichen Verhältnisse sind in jedem einzelnen Falle besonders auszuprobieren und können im allgemeinen innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken. Der Prozess verläuft gleich günstig mit oder ohne Anwendung getrennter Elektrodenräume. Als Elektrodenmaterial eignet sich besonders Platin, doch sind als Kathode fast alle Metalle zu verwenden, als Anoden auch solche Leiter erster Klasse, die durch die Elektrolyseprodukte nicht wesentlich angegriffen werden.

Als organische Elektrolyse haben sich geeignet erwiesen sowohl die Salze der organischen ein- und mehrbasischen aliphatischen Karbonsäuren wie diejenigen aromatischen Karbonsäuren, welche die Karboxylgruppen in aliphatischen Seitenketten enthalten.

Elektrischer Ofen zum Zusammenbacken von feinen Erzen und Zuschlägen mit ununterbrochener Beschickung.

— Marcus Ruthenburg in Philadelphia. — D. R. P. No. 138 659.

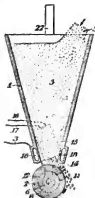


Fig. 193.

Die aus dem Aufschütttrichter *1* fallende Beschickung wird zwischen Trichterende und Transportwalze *2*, welche sie aus der Heisszone entfernt, erhitzt. Zu diesem Zwecke werden das untere Trichterende und die Transportwalze zur Zu- und Ableitung des die Beschickung durchfliessenden elektrischen Stromes benutzt. In dem unteren Trichterende befindet sich ein Kanal *18* zur Aufnahme des Kühlwassers. Die Transportwalze *2* wird durch den Elektromotor *15* angetrieben.

Sammlerelektrode ohne Pastung, bestehend aus einer Bleiplatte mit dünnen Rippen oder Lamellen zu beiden Seiten derselben, welche durch Schnitte unterteilt sind.

— Wilhelm Kranshaar und Bleiwerk Neamühl Morian & Cie. in Neamühl, Rheinl. — D. R. P. No. 138 794.

Die Elektrode hat in bekannter Weise einen plattenartigen Kern aus Blei mit dünnen Rippen oder Bleilamellen auf beiden Seiten, die an einzelnen Stellen durchschnitten oder tief eingeschnitten sind. Im Gegensatz zu den bekannten Elektroden dieser Art sind jedoch die Schnitte von zwei auf einander folgenden Lamellen oder Rippen um die Hälfte eines Lamellenteiles versetzt. Ferner sind die einzelnen Teile zweier auf einander folgender Lamellen oder Rippen durch zu ihnen senkrecht verlaufende, gleich hohe Rippen mit einander verbunden, welche den Schnitten in den Lamellen entsprechend ebenfalls in zwei benachbarten Reihen so einander versetzt sind.

Ebenso können noch die Einschnitte der Rippen oder Lamellen auf beiden Seiten der Elektrode versetzt sein. Durch diese Anordnung wird die wirksame Oberfläche der Elektrode vergrössert und die Elektrode auch bei geringer Dicke der Kernplatte genügend versteift.

Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren und elektrische Gleichrichter für Wechselstrom mit Aluminiumelektroden.

— Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft in Berlin. — D. R. P. No. 138 856.

Als Elektrolyt dient eine Lösung von organischen Calcium- oder Strontiumsalzen, welche zur Verhütung der Trübung oder Schlammbildung einen geringen Ueberschuss an freier Säure enthalten.

Vorrichtung zum Senken der Elektroden bei Tauchbatterien.

— H. Th. Matthias Meyer and August Lwowsky in Hamburg. — D. R. P. No. 139 020.

Die Geschwindigkeit der sich senkenden Elektroden wird mit Hilfe eines durch ihr Gewicht betriebenen Uhrwerks mit Kugelregulator selbstthätig geregelt.

Verfahren zur Herstellung von Bleihydroxyd und schwerlöslichen Bleisalzen auf elektrolytischem Wege.

— Dr. Wilhelm Hartmann in Mülheim a. Rh. — D. R. P. No. 139 068.

Zur Gewinnung von Bleihydroxyd auf elektrolytischem Wege aus metallischen Bleianoden stellt man, um die kathodische Abscheidung von schwammigem Metall und die dadurch hervorgerufene Verunreinigung des gebildeten Hydroxyds durch Metallschwamm zu vermeiden, die Kathode aus einem Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd her. Handelt es sich um die Darstellung von schwerlöslichen Bleisalzen, z. B. Bleiweiss, so werden Gase oder Säuren in entsprechender Menge eingeleitet oder zugefügt, also z. B. zur Darstellung von Bleiweiss die nötige Menge Kohlensäure eingeleitet.

ALLGEMEINES.

Die grossen Kraftmaschinen auf der Ausstellung in St. Louis. Die Kraftmaschinen, welche auf der Weltausstellung in St. Louis in der Maschinenhalle in Betrieb gesetzt werden, um die elektrischen und anderen Maschinen zu treiben, werden im ganzen etwa 40000 PS umfassen, und fest die Hälfte dieser Maschinen wird aus dem Auslande stammen. Amerika selbst wird nur mit verhältnismässig kleinen Maschinen vertreten sein, da, ganz entsprechend den amerikanischen Grundsätzen, sie ihre Einrichtungen stets dazu schaffen, dass möglichst viel Erzeugnisse derselben Art mit demselben Werkzeug hergestellt werden können.

Die grösste Antriebsmaschine wird englischen Ursprunges, eine 3000 PS-Dampfturbine von Greenwood & Batley in Leeds, sein; die grössten liegenden Dampfmaschinen werden zwei von je 2500 PS sein, und zwar eine italienische von Freneo Tosi in Legnano und eine belgische von Carels Frères in Gent. Die Nürnberg-Augsburger Maschinenfabrik stellt ebenfalls eine 2500 PS-Dampfmaschine, nämlich eine aufrechtstehende mit dreifacher Expansion aus.

Die grösste schnelllaufende Dampfmaschine wird Frankreich aufstellen, und zwar die Firma Delaunay-Belleville in St. Denis. Diese leistet 1500 PS bei 325 Umdrehungen in der Minute und wird gleichzeitig mit dem dazu gehörigen Kessel ausgestellt. Eine ähnliche Maschine von 1200 PS kommt aus England von Willians & Robinson, Rugby. Eine 1000 PS-Tandem-Dampfmaschine mit gekuppelter Dynamo wird von Mühlhausen i. Els. hinüber gesandt werden.

Im Bau von Gaskraftmaschinen ist man in Amerika weit zurück, und die in St. Louis in Betrieb befindlichen Riesen dieser Art werden sicher ganz besonderes Erstaunen hervorrufen. Die belgische Firma Société Anonyme John Coekerill in Seraing wird eine 3000 PS-Gaskraftmaschine in Betrieb setzen, welche die grösste Gasmaschine ist, die bisher aufgeführt worden ist. Die Maschine hat zwei Cylinder von 1300 mm Durchmesser, der Hub beträgt 1400 mm. Das Schwungrad dieser mit 85 Umdrehungen in der Minute laufenden Maschine misst 8 m im Durchmesser, die Grundplatte ist 24 m lang.

Diese Maschine wird jedoch in kurzem von der Deutzer Fabrik geschlagen werden, indem diese den Bau von 6000 PS-Gasmaschinen vorbereitet.

Eine Gasmaschine von ebenfalls riesigen Abmessungen wird die Augsburg-Nürnberger Maschinenbauanstalt in Betrieb setzen, welche bei 92 Umdrehungen 1800 PS leistet und ein Schwungrad von $5^1/_2$ m Durchmesser hat. Borsig in Tegel stellt ebenfalls eine riesige Gasmaschine nach der Oechelhäuser Type von 1600 PS in Betrieb, welche mit Generator-Gas und einem Pintsch'schen Generator, der für 2400 PS genügt, getrieben werden wird.

Vom Kurzschluss. In Ungarn sind die Behörden mit dem Wesen dieses Undings noch nicht ganz im Reinen, und ist es daher, wie die »Köln. Ztg.« mitteilt, zu ergötzlichen Missverständnissen gekommen. Eine Verwaltungskommission hatte z. B. in einer Provinzstadt eine neue Betriebsanlage zu untersuchen, fand alles in Ordnung und bat schliesslich auch um Vorzeigung des Kurzschlusses. Es kostete dem Leiter der Betriebsanlage grosse Mühe, die Herren davon zu überzeugen, dass sie ebensogut die Vorführung einer Kesselexplosion verlangen könnten. Noch heiterer ist die Verordnung des Polizeihauptmanns einer ungarischen Stadt, der nach einem Warenhausbrand den Gebrauch des Kurzschlusses ein für allemal untersagte.

Kraftübertragung bei 120000 Volt. Nach dem »Western Electrician« von Chicago wird mitgeteilt, dass im Worcester Polytechnic Institute ein interessantes Experiment kürzlich ausgeführt wurde. Der 500000 Volt-Umformer der Schule, welcher im Hochspannungs-Laboratorium, etwa 1000 Fuss vom Vortrags-Raum entfernt ist, wurde mit Strom versehen, welcher durch die Instrumente von der Schalttafel des Hörsaals abgenommen wurde. Dieser Umformer wurde durch den Vortragenden so reguliert, dass er einen Strom von 120000 Volt Spannung bei 60 Perioden per Sekunde auf eine eiserne Drahtleitung, welche zu dem Hörsaal führte, lieferte, von wo aus derselbe auf schwachen Drähten zu einem anderen Umformer in der elektrischen Ingenieur-Abteilung, welche seitwärts sich befand, übertragen wurde. Dieser zweite Transformator diente zur Reduzierung der Spannung auf einen Wert, welcher in der Primärwindung eines Drehumformers von etwa 10 PS. auf dem Lehrtisch verwendet werden konnte. Dieser Drehumformer wurde synchronisiert und arbeitete auf der Leitung mit einer Belastung von Glühlampen auf dem direkten Sekundärstromkreis. Das Experiment war besonders interessant, da wahrscheinlich zum ersten Mal eine Kraft bei 120000 Volt Spannung übertragen wurde. F. v. S.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Loepper, Alfred. Das Studium der Chemie, nebst einem Anhange, enthaltend im Auszuge die Prüfungsordnungen für Chemiker auf schweizer und österreichischen Hochschulen mit deutscher Unterrichtssprache und ein Verzeichnis der Universitäten und technischen Hochschulen des deutschen Reiches, der deutschen Schweiz und Deutsch-Oesterreichs. Wien, Pest, Leipzig, A. Hartleben's Verlag. Preis M. 1,50.

Das vorliegende Werk enthält eine Menge von wissenswerten Thatsachen für denjenigen, der sich dem Studium der Chemie zu widmen gedenkt. Allerdings wird es den wirklichen und praktischen Verhältnissen nur teilweise gerecht. So sind, um nur einige Punkte anzuführen, die Kosten des Studiums nirgends in einwandsfreier Weise dargestellt, ausserdem fehlen bei der Aufzählung der Schattenseiten des Berufs die bekannten Anstellungsverträge und ihre Folgen für die Laufbahn des Chemikers etc. etc.

Blücher, H. Auskunftsbuch für die chemische Industrie. II. Jahrgang 1903. Wittenberg, Verlag von Herrosé & Ziemsen. 67 Bogen Umfang. Preis in Leinen gebunden M. 6,—.

Das Blücher'sche Auskunftsbuch stellt sich die Aufgabe, das grosse Gebiet der Chemie und chemischen Technik soweit zusammenzufassen, dass es dem Nachschlagenden ermöglicht, sich über alle ihm selbst ferner stehenden Spezialgebiete zu informieren und das zu

rekapitulieren, was dem Chemiker sonst bei der Mannigfaltigkeit der Einzelzweige seiner Wissenschaft garnicht gegenwärtig bleiben kann; letzteres gilt besonders auch von Neuerungen, die berücksichtigt wurden, soweit sie sich praktisch bewährt haben und soweit zuverlässige Angaben darüber zu erhalten waren.

In rein alphabetischer Anordnung und kurzer prägnanter Darstellung berücksichtigt das Buch, nach grossen Schlagwortgruppen geordnet, alle für die chemische Industrie sowie für den praktischen Gebrauch im chemischen Laboratorium wichtigeren Stoffe und Produkte, weiter die Materialien zu ihrer Erzeugung, dann die Fabrikationsmaschinen und Apparate, Untersuchungsinstrumente, Gerätschaften u. s. w.

Bei den einzelnen Artikeln sind, soweit thunlich, die Formeln, Atom- bezw. Molekulargewichte, die wichtigen und üblichen Darstellungsmethoden mit den Reaktionsgleichungen, spez. Gewichte, Schmelz- und Siedepunkte, Losungskoëffizienten, thermo- und elektrochemische Daten, tabellarische Uebersichten u. s. w. verzeichnet — alles nach Moglichkeit dem derzeitigen Stande der Technik angepasst. Schliesslich dürfte sich die Angabe der jeweilig für die einzelnen Chemikalien, Apparate und Utensilien geltenden Preise als besonders wertvoll erweisen.

Als eine der beachtenswertesten Neuerungen nennen wir, dass, soweit angängig, bei den wichtigeren Artikeln die technischen Prüfungsmethoden eingefügt worden sind.

Schmidt-Hennigker, Friedr. Elektrotechnikers litterarisches Auskunftsbuch der Jahre 1894 bis 1903. Mit Schlagwortregister. 7. ergänzte Auflage. Leipzig 1903, Verlag von Oskar Leiner. Preis M. 1,25.

Wir haben bereits bei früheren Besprechungen auf die Vorzüge dieses Werkes hingewiesen und können das damals Gesagte nur wiederholen. Dasselbe bildet eine sehr sorgfältig durchgeführte Zusammenstellung aller Publikationen auf dem Gebiete der Elektrotechnik und auch der Elektrochemie in dem genannten Zeitraum und ist als Nachschlagewerk sehr wertvoll.

Foerhland, Dr. phil. P. Grundriss der reinen und angewandten Elektrochemie. Mit 59 Figuren im Text. Halle a. S., Verlag von Wilhelm Knapp, 1903. Preis M. 5,—.

In dem vorliegenden Werke ist derjenige Teil, welcher die angewandte Elektrochemie enthält, gegenüber dem, welcher von der sogenannten reinen oder, wie es vielleicht richtiger hiesse, theoretischen Elektrochemie handelt, entschieden zu kurz gekommen. Während der letztere, also der theoretische Teil nicht weniger als 234 Seiten umfasst, ist der erstere auf 29 Seiten abgehandelt! Abgesehen davon, dass demnach der Titel des Buches die an den Inhalt gestellten Erwartungen nur unvollkommen rechtfertigt, ist speziell in dem zweiten Teile nur eine recht lückenhafte Darstellung dessen, was die elektrochemische Technik leistet, gegeben. Es sei in dieser Beziehung nur erwähnt, dass wichtige Prozesse, wie z. B. die Elektrometallurgie des Eisens, die Darstellung des Schwefelkohlenstoffes auf elektrochemischem Wege u. s. w. überhaupt ganz fehlen. Ausserdem ist auch dieser Abschnitt, besonders in der Einleitung, reichhaltig mit theoretischen Kalkulationen durchsetzt, die für die Praxis zum Teil recht wenig Wert haben. Die Einteilung in anodische Prozesse, denen gegenüber wir die kathodischen vergeblich suchten, ist auch eine recht sonderbare und erinnert an die Klassifikations-Bestrebungen vergangener Perioden der naturwissenschaftlichen Forschungen, an Perioden, die durch die Aufstellung von Linnee's Pflanzensystem in entwicklungsgeschichtlicher Hinsicht am besten, aber zugleich auch noi unglückseligsten, charakterisiert sind. Sehr wenig befriedigend sind auch die Kapitel über primäre und sekundäre Elemente, und besonders bei letzteren hätte die Priorität Jungners gegenüber Edison anlässlich des auch dem letzteren genannten Akkumulators wenigstens Erwähnung verdient.

Besser gelungen als der zweite Teil ist dem Verfasser der erste, wennschon man sich auch hier sogleich gegen den ersten Satz, der die Definition der Elektrochemie enthält, wenden muss, der keine vollständige und vor allem keine unanfechtbare Erläuterungen des Begriffes der Elektrochemie enthält. Insbesondere geht aus dieser Definition absolut nicht hervor, dass der elektrische Strom geradezu das auslösende Moment chemischer Wirkungen in den meisten Erscheinungen darstellt, die wir als elektrochemische bezeichnen, und dass umgekehrt die chemischen Vorgänge die Ursache elektrischer sein können. Im übrigen aber muss konstatiert werden, dass die theoretischen Grundlagen der Elektrochemie, welche, wie bereits erwähnt, den grössten Teil des Werkes füllen, in klarer und deutlicher Weise abgehandelt sind, und dass die neuesten Fortschritte der theoretischen Erkenntnis vollständig einbezogen wurden. Es wird daher das Werk für alle diejenigen, die sich mit den modernen Theorieen der Elektrochemie bekannt machen wollen, ein guter und hinreichend ausführlicher, wegen der Klarheit der Diktion und des logischen Aufbaues der Darstellung sogar ein empfehlenswerter Führer sein.

Wagner, Julius. Ueber den Anfangsunterricht in der Chemie. Nach der am 28. Februar 1903 in der Aula zu Leipzig gehaltenen Antrittsvorlesung. Leipzig 1903, Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis M. 1,20.

Bisean, Wilh., Direktor des städt. Elektrotechnikums in Teplitz. **Was ist Elektrizität?** Eine Studie über das Wesen der Elektrizität. Verlag von Hachmeister & Thal in Leipzig. Preis M. 1,50.

Rauter, Dr. Gust. Allgemeine chemische Technologie. G. J. Göschen'sche Verlagbuchhdlg., Leipzig. Preis geb. 80 Pfg.

Décombe, L. La compressibilité des gaz réals (Collection Scientia). C. Naud, Editeur, 3, Rue Racine, Paris. Preis 2 fr.

Ozard, Élisée, Chimiste industriel. **La practique des fermentations industrielles.** 2 Figuren (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Verlag von Gauthier-Villars, Paris. Broschiert 2 fr. 50 c., kartonniert 3 fr.

Guillet, Léon, Docteur ès sciences, Ingénieur des Arts et Manufactures, Professeur de Technologie chimique au Collège libre des Sciences sociales. **L'Industrie des métalloïdes et de leurs dérivés.** 28 Figuren (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Verlag von Gauthier-Villars, Paris. Broschiert 2 fr. 50 c., kartonniert 3 fr.

Krauss, A., dipl. Hütten-Ingenieur. **Eisenhüttenkunde.** 2 Bände. G. J. Göschen'sche Verlagsbuchhdlg., Leipzig. Preis pro Band 80 Pfg.

In den beiden Bändchen über Eisenhüttenkunde, welche für Studierende, sowie zum Selbststudium bestimmt sind, werden in gedrängter Form an Hand von Zeichnungen und Photographieen die Eigenschaften sowohl wie die Erzeugung des Roh- und Schmiedeeisens erläutert. Der Verfasser erwähnt dabei auch die Anlagekosten und die hauptsächlichsten Konstruktionsregeln für den Entwurf der Apparate, doch ist bei eingehenderem Studium die Benützung der angegebenen Litteratur erforderlich.

May, Dr. Oscar, Ingenieur, Frankfurt a. M. **Anweisung für die Behandlung elektrischer Licht- und Kraft-Anlagen.** Ladenpreis geb. 75 Pf., geh. 60 Pf.

Das kleine Buch behandelt in gedrängter Kürze und gemeinfasslicher Darstellung die Anforderungen, welche

sich aus den Sicherheits-Vorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker und aus den Vorsichts-Bedingungen der Feuerversicherungs-Gesellschaften für die Behandlung elektrischer Licht- und Kraft-Anlagen beim Gebrauche ergeben und ist zur Belehrung des Publikums bestimmt. Es betont namentlich, dass alle über den normalen Gebrauch solcher Anlagen hinausgehenden Eingriffe unstatthaft sind und dass insbesondere alle Arbeiten, wie Reparaturen, Erweiterungen, Veränderungen, einem Installateur übertragen werden müssen, falls nicht der Besitzer der Anlage über ein fachmässig gebildetes und erfahrenes Installationspersonal verfügt.

Spiegel, Dr. Leopold, Privatdozent an der Universität Berlin. **Der Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen.** Mit eingedruckten Abbildungen. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1903. Preis geh. M. 20,—, geb. M. 22,—.

Es mag etwa über zehn Jahre her sein, als auf der Naturforscherversammlung Curtius den Ausspruch tat, dass das von ihm dargestellte Hydrazin den Ausgangspunkt einer Gruppe von Verbindungen darstelle, deren Zahl eine unendlich grosse sei, und dass wir vielleicht bald das Recht haben, ebenso wie von einer Chemie des Kohlenstoffs von einer solchen des Stickstoffs zu reden. Wenn sich nun auch dieser Ausspruch nicht ganz erfüllt hat, so enthält er doch eine grosse Wahrheit, eine Wahrheit, die bislang viel zu wenig gewürdigt worden ist. Ebenso wie man sich erst in jüngster Zeit darüber klar wurde, dass der Stickstoff in nicht minderem Masse als der Sauerstoff den Namen einer »Lebensluft« verdiene, und wie man sich erst seit kurzem bemüht, die ungeheuren Stickstoffmengen der Luft in eine praktisch verwertbare Form überzuführen, so ist man auch erst vor noch nicht allzulanger Zeit dazu gelangt, die Rolle des Stickstoffs in der organischen Chemie richtig zu würdigen. Es ist daher sicher ein ausserordentlich verdienstvolles Unternehmen, wenn der Verfasser des vorliegenden Werkes alles das zusammenstellt, was wir als »Stickstoffverbindungen« bezeichnen können. Es muss gleich von vornherein hervorgehoben werden, dass ein wesentlicher Vorzug des Werkes in der ausserordentlich klaren und übersichtlichen Anordnung des reichhaltigen Stoffes besteht, wodurch es ermöglicht ist, jede gewünschte Verbindung leicht und mit Sicherheit aufzufinden. Das Werk verdient umsomehr ein zeitgemässes genannt zu werden, als wir zweifellos am Anfange einer Entwickelung stehen, die durch die Arbeiten von Erlwein und Frank eingeleitet worden ist und die in nächster Zeit bedeutende Dimensionen annehmen dürfte, umsomehr, da sich zweifellos die Arbeiten der Chemiker von nun an mehr als bisher der Chemie des Stickstoffs zuwenden werden. Durch eben diese erwähnten und noch einige andere Arbeiten ist das Buch in dem Momente, wo wir dies schreiben, bereits etwas überholt, und dieselben sind darin nicht mehr in dem gebührenden Masse berücksichtigt. Aber gerade diese Verhältnisse, weit entfernt, einen Fehler darzustellen, sind im Gegenteil ein Grund für uns, die Anschaffung des Werkes aufs angelegentlichste zu empfehlen, denn sie zeigen, dass wir an einem Wendepunkte stehen, an dem die Forschung eine neue Richtung nehmen wird, und gerade mit Rücksicht auf diese neue Richtung ist ein Werk, das alles bisher auf den Stickstoff bekannte in zusammenfassender und übersichtlicher Form enthält, im vollsten Sinne des Wortes ein Bedürfnis.

Tammann, Gustav, O. Oe. Prof. an der Universität zu Göttingen. **Kristallisieren und Schmelzen.** Ein Beitrag zur Lehre der Aenderungen des Aggregatzustandes. Mit 88 Abbildungen. Leipzig. Verlag von Johann Ambrosius Barth. 1903. Preis geh. M. 8,—, geb. M. 9,—.

Das Gebiet des Kristallisierens und Schmelzens ist bisher in verhältnismässig geringem Masse Gegenstand der wissenschaftlichen Erforschung gewesen, und man kann ruhig behaupten, dass seit Berzelius und seinen Schülern eigentlich neue Thatsachen nicht gefunden worden sind. Wenn auch das vorliegende Werk solche Thatsachen, die den Kern der Sache treffen, die uns also über die letzten Ursachen der Erscheinungen Aufschluss geben, vermissen lässt, so hat es doch den unbestreitbaren Vorzug, die Bahnen gezeigt zu haben, in denen sich die wissenschaftliche Forschung bewegen kann. Es hat den weiteren Vorzug, die ganze Summe des bisherigen und des darin neu niedergelegten Wissens in systematischer Anordnung zu bringen. Das Ganze ist weit davon entfernt, bereits angeschlossen zu sein, und es stellt, wie der Verfasser selbst sagt, nur einen Ruhepunkt dar. Es sei deshalb auch der Beachtung aller derjenigen empfohlen, die sich über den gegenwärtigen Stand der Frage unterrichten oder selbst wissenschaftlich in derselben thätig sein wollen.

GESCHÄFTLICHES.

Nürnberg. Die Firma Akkumulatoren-Werke Thalkirchen-München, Patent Kernaul-Hesse, G. m. b. H., ist erloschen. Die Vertretungsbefugnis der Liquidatoren ist beendet.

Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke Aktiengesellschaft vorm W. A. Boese & Co., Berlin. In Frankfurt a. M., Moselstr. 10, ist ein Zweigbureau errichtet worden, mit dessen Leitung der Prokurist Herr Krohne betraut wurde.

Bern. Schweizerische Gesellschaft für elektrochemische Industrie. Die Generalversammlung genehmigte die Fusion mit der Elektrizitätsgesellschaft Lonza und beschloss demzufolge Auflösung der Gesellschaft.

Nordhausen. In der Sitzung des Bezirksausschusses des Regierungsbezirks Erfurt wurde der Antrag des Herrn Bergwerksbesitzers Zimmer in Wilhelmshöhe bei Kassel, betr. Erteilung der Genehmigung zur Errichtung einer Kalifabrik bei Kleinfurra, angenommen.

Hannover. Die Alkaliwerke Ronnenberg erhielten vom Bezirksausschuss die Konzession zum Bau einer Clorkalimfabrik.

Adolph Hohnholz, Rheydt. Das Kabelwerk Rheydt Aktiengesellschaft hat das Geschäft des Herrn Adolph Hohnholz, Fabrik aller Sorten isolierter Leitungen, Kabel, Schnüre, Drahtrieherei und Gummifabrik käuflich erworben.

Neue Kabel- und Akkumulatorenfabrik in Belgien. Unter dem Namen Société anonyme des manufactures de cables, accumulateurs et appareils électriques ist in Senesse eine Gesellschaft zur Herstellung von Kabeln, elektrischen Akkumulatoren u. s. w. gegründet worden.

Volt-Ampère-Gesellschaft Fleischmann & Co, Frankfurt a. M. Gesellschafter der neuen Firma sind der Kaufmann Herr August Fleischmann und der Ingenieur Herr Adalbert Fleischmann.

Zollbehandlung von Kollektorbürsten. Es bestehen Meinungsverschiedenheiten über die Zollbehandlung von Kollektorbürsten, welche aus graphithaltiger, plastischer Kohle unter Zusatz von Kautschuklösung u. s. w. hergestellt sind. Ein Teil dieser Ware ist auf elektrolytischem Wege verkupfert und wird daher allgemein schon wegen dieser Metallverbindung der No 13g des Zolltarifs zum Satze von 30 Mark für den Doppelzentner zugewiesen. Nicht verkupferte Kollektorbürsten dieser Art sind dagegen bisher von einzelnen preussischen Zollstellen, abweichend von dem in anderen Bundesstaaten üblichen Verfahren, als Blöcke bezw. Platten aus plastischer Kohle nach No. 13 des Tarifs zum Satze von 3 Mark für den Doppelzentner verzollt worden. Zur Herbeiführung eines einheitlichen Verfahrens bestimme ich, dass künftig auch die nicht verkupferten Kollektorbürsten nach No. 13g des Zolltarifs zum Satze von 30 M. für den Doppelzentner zu verzollen sind. (Erlass des preussischen Finanzministers.)

Akkumulatorenfabrik Akt.-Ges., Berlin. — Akkumulatorenwerke System Pollak, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. Das Anerbieten der Akkumulatorenfabrik Akt.-Ges. Berlin, betreffend Ankauf von Aktien der Akkumulatorenwerke Pollak haben, wie der »B. B. C.« hört, die Besitzer von mehr als $^{9}/_{10}$ des Aktienkapitals der zuletzt genannten Gesellschaft angenommen.

Dr. Heinrich Göckel in Berlin W., Königgrätzerstr. 19, hat das Institut Dr. Sauer und Dr. Göckel, das wir in Jahrgang 1901, S. 213, unserer Zeitschrift besprochen haben, übernommen und führt dasselbe unter seinem eigenen Namen weiter. Das Institut (physikalisch-chemisches Institut) gibt in zwangloser Reihenfolge Nachrichten heraus, von denen No. 2 erschienen ist, die auf Verlangen Interessenten gern zugesandt wird und Abhandlungen über Verbesserungen an Apparaten zur Titration, Prüfung von Messinstrumenten, Reagentien usw. enthält.

Halle a. S. N. Gressler, Fabrik technisch-chemischer Apparate. Die Prokura des Herrn Dr. Eduard Lohmann ist erloschen. Dem Kaufmann Herrn Ernst Nagel in Halle a. S. ist Prokura erteilt.

Eingesandte Preislisten:

Akkumulatorenwerke Zinnemann & Co., Berlin NW. 5, Stendalerstr. 4. Liste über Akkumulatoren für transportablen Betrieb. Dieselbe enthält eine grosse Anzahl von Typen für die verschiedensten Zwecke, darunter solche für tragbare Beleuchtungsgegenstände, Automobilen usw. usw.

C. Conradty, Fabrik elektrischer und galvanischer Kohlen in Nürnberg. Die prachtvoll und originell ausgestattete Liste erstreckt sich auf Beleuchtungskohlen, Kohlen-Elektroden, galvanische Kohlen, Kohlenstifte für Elemente, Kohlen für elektrische Schweisszwecke, Kohlenschleifkontakte, Mikrophon-Kohlen und Kohlenfabrikate verschiedener Art. Dieselbe sei der Beachtung unserer Leser bestens empfohlen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Erteilungen.

Kl. 21b. 146307. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für Primär- und Sekundär-Elemente unter Verwendung loser Metallstücke. W. Heinrich Roth, Solingen, H. Industriestr. 1.

Kl. 21d. 146311. Einrichtung zur Verhinderung der Ueberladung von Sammlerbatterien. Adolf Ackermann, Frankfurt a. M., Niddastr. 109.

Kl. 40a. 146503. Verfahren zur Herstellung von metallisch reinem Thorium oder Yttrium oder Legierungen dieser Metalle. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21a. 146593. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Jose Batle y Hernandez, Eduardo Mier y Miura, Luis de la Penna y Brana u. Jose Benito Ortega, Madrid.

Kl. 21g. 146628. Elektrolytischer Unterbrecher. Elektrotechnisches Laboratorium Aschaffenburg, Spezialfabrik von Röntgen-Apparaten. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 40a. 146069. Amalgamiervorrichtung, bei welcher der goldführende Schlamm in offenen Trögen excentrisch gelagerte und mit Längsrippen oder Schaufeln versehene amalgamierte Kupfertrommeln treibt und durch an den Boden der einzelnen Tröge angeordnete Quecksilbermassen amalgamiert wird. John I. Hill, Denver, V. St. A.

Kl. 48d. 146437. Vorrichtung zum Aetzen von Metallplatten usw. Johann Axel Holström, Rom.

Kl. 48a. 146608. Zirkulationsvorrichtung für hintereinander geschaltete elektrolytische Bäder zur Herstellung galvanischer Niederschläge. Paul Ernst Preschlin, Schladern a. d. Sieg.

Kl. 12h. 146965. Elektrolytischer Apparat. Francis Edward Elmore, London.

Kl. 40a. 146945. Verfahren zum Auslangen von gemahlenen Zinnschlacken, Elektrochemische Fabrik Kempen a. Rh. (Dr. Brandenburg & Weyland, Kempen a. Rh.)

Kl. 85a. 146997. Verfahren zum Reinigen und Sterilisieren von Wasser und anderen Flüssigkeiten unter Verwendung von elektrischem Strom und atmosphärischer Luft. Hermann Koschmieder, Charlottenburg, Stuttgarterplatz 4.

Kl. 21b. 147468. Polelektrode für Akkumulatoren mit der aktiven Masse beigemischtem Graphit. Thomas A. Edison, Lyeewellyn Park, V. St. A.

Kl. 21h. 147659. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten- aus Bleioxydmasse. Dr. Hippolite Celestre u. Chevalier Francesco Gondrand, Mailand.

Kl. 21h. 147582. Elektrischer Schachtofen für metallurgische Zwecke. Charles Albert Keller, Paris.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21h. 207501. Schmelzofen für Porzellan u. dgl. hauptsächlich für zahnärztliche Zwecke, aus einem die Leitungsdrähte mit Asbestschicht umschliessenden und mit einer Vorwärmerplatte versehenen Aussenmantel und einem auswechselbaren Innenmantel aus Chamotte oder dgl. Düsseldorfer Dental-Gesellschaft, Ehrlich & Schnass, Düsseldorf.

Kl. 21h. 207758. Mit einem in Isoliermasse eingebetteten Nickelblechband als Leiter des elektrischen Stromes spiralförmig umwickelter Heizkörper. Ludwig Lutz, Bludenz.

Kl. 21h. 208272. Mit gasdurchlässigen und zugleich säurebeständigen Substanzen gefüllter Filtrierverschluss für Akkumulatoren. Hermann Rathgens, Witten a. d. Ruhr.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. | Heft 10. | Januar 1904.

ÜBER DIE BEI DER ELEKTROLYSE VON SALZEN ABSORBIERTE WÄRME UND DAS PRINZIP DER MAXIMALEN ARBEIT.

Von *D. Tommasi.*

1. Wenn man eine Lösung, welche ein Molekül Silbernitrat, 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Moleküle Kupfernitrat und 100 Moleküle Wasser enthält, elektrolysiert, so tritt eine Zersetzung des Kupfernitrats bekanntlich erst dann ein[1]), wenn in der Lösung etwas mehr als 30 $(NO_3)_2$ Cu auf NO_3 Ag vorhanden ist. Wenn man den Gehalt an Kupfernitrat noch weiter erhöht, so kommt man schliesslich zu einem Punkte, wo der Niederschlag auf jedes Atom Kupfer zwei Atome Silber enthält.

Wenn in der Lösung 2 Moleküle Silbernitrat und 87 Moleküle Kupfernitrat vorhanden sind, so erhält man als Produkt der Elektrolyse ein Atom Silber und ein Atom Kupfer.

Nun müsste nach dem Sprague'schen Gesetze[2]), welches das reziproke zum Prinzip der maximalen Arbeit darstellt, das Silbernitrat zunächst zersetzt werden und dann das Kupfernitrat, weil die Zersetzungswärme dieser Verbindung [52,3 Kal.[3])] die Zersetzungswärme einer gleichwertigen Menge Silbernitrat [2 NO_3Ag = 17,4 Kal.[4])] übersteigt; und doch haben wir eben gesehen, dass die Zusammensetzung des Metallniederschlages je nach dem Gehalt an Kupfernitrat und Silbernitrat in der der Elektrolyse ausgesetzten Lösung variierte.

2. Nach den thermischen Daten müsste, wenn eine Lösung von Kaliumchlorat der gleichzeitigen Einwirkung von elektrolytischem Wasserstoff und Sauerstoff ausgesetzt wird, eher eine Reduktion als eine Oxydation stattfinden. Die Reduktion des Chlorats entwickelt nämlich.

$ClO_3K + 3H_2 = ClK + 3H_2O$ . . 224,4 Kal.,

während bei der Oxydation

$ClO_3K + O = ClO_4K$ . . . . . . 17,6 Kal.

frei werden. Und doch beweist der Versuch, dass das Chlorat sich in Perchlorat[5]) umwandelt.

3. Wenn man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) mit Schwefelsäure an-

[1]) Siehe D. Tommasi, Traité d'Elektrochimie S. 25.

[2]) Die an den Elektroden frei werdenden Substanzen sind diejenigen, die beim Freiwerden am wenigsten spezifische Energie absorbieren.

[3]) und [4]) Die Bildungswärmen nach dem Tommasi-schen Gesetz der thermischen Konstanten berechnet.

[5]) Siehe D. Tommasi, Traité d'Electrochimie, p. 33.

säuert, so erhält man am negativen Pole infolge der Zersetzung des Wassers eine Entwicklung von Wasserstoff, während eine Reduktion des Superoxyds nicht stattfindet. Wie kann man nun erklären, dass der elektrolytische Wasserstoff, der doch eine Menge Körper reduziert, deren Zersetzung Wärme absorbiert, auf das Superoxyd des Wasserstoffs keinen Einfluss hat, dessen Zersetzung vielmehr mit Entwicklung von Wärme stattfindet?

Mit anderen Worten, warum zersetzt der Strom lieber das Wasser, dessen Zersetzungswärme — 69 Kal. beträgt, als auf das Wasserstoffsuperoxyd einzuwirken, dessen Zersetzungswärme + 21,6 Kal. ausmacht?

4. Wir haben eine ähnliche Erscheinung an folgendem Element festgestellt[6]):

Zink, angesäuertes Wasser; poröses Gefäss, Wasserstoffsuperoxyd mit Zufügung eines Tropfens Kupfersulfatlösung, Platin.

Bei diesem System tritt nämlich der Kupferniederschlag auf Platin auf, sobald der Strom geschlossen wird und lange bevor das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt worden ist.

Man beobachtet also in diesem Falle die seltsame Erscheinung, dass der von der Zersetzung des Wassers herrührende Wasserstoff lieber das Kupfersulfat reduziert, eine exothermische Verbindung, deren Zersetzung daher Wärme absorbiert, als das Wasserstoffsuperoxyd, eine endothermische Verbindung, deren Zersetzung vielmehr mit Wärmeentwicklung stattfindet.

Aus der Gesamtheit dieser Untersuchung lassen sich folgende Gesetze ableiten:

1. **Wenn ein Körper zwei chemischen Einwirkungen ausgesetzt wird, so tritt die Reaktion, welche die grösste Wärme entwickelt, mit Vorliebe ein, vorausgesetzt, dass sie sich einleiten lässt.**

2. **Von zwei chemischen Reaktionen tritt diejenige, welche zu ihrer Einleitung das Mindestmass an Wärme oder Energie erfordert, stets mit Vorliebe ein, selbst wenn sie weniger Wärme als die andere Reaktion entwickelt.**

Aus dem eben Dargelegten ergiebt sich, dass das Prinzip der maximalen Arbeit durchaus unzutreffend ist und dass es aus diesem Grunde zu wünschen wäre, wenn man es durch ein neues Prinzip ersetzte, das der Erfahrung besser entspräche. Dieses neue thermochemische Prinzip, welches wir das Prinzip der minimalen Arbeit zu nennen vorschlagen, würde dann folgendermassen auszusprechen sein:

Diejenige chemische Reaktion, welche zu ihrer Einleitung das Mindestmass von Energie[7]) erfordert, tritt stets mit Vorliebe ein, ganz abgesehen von der Wärmemenge, welche diese Reaktion, sobald sie einmal eingeleitet ist, entwickelt oder absorbiert.

[6]) Ebendaselbst, p. 526.

[7]) Wärme-, Licht-, elektrische Energie etc. etc.

ÜBER DIE ELEKTROCHEMISCHE REDUKTION EINIGER NITROKÖRPER DER NAPHTHALIN-, ANTHRACEN- UND PHENANTHRENREIHE.

Von *Joh. Möller.* (Schluss.)

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahl: 0,1205. g Substanz gab 19,8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 750 mm = 17,57 % N. Die Formel $C_{10}H_{10}N_2$ verlangt 17,72 % N.

In ganz analoger Weise lieferte das 1,8-Dinitronaphthalin bei der elektrochemischen Reduktion in eisessig-schwefelsaurer Lösung mittelst Bleikathode das zugehörige Diamin vom F. P. 66—67° mit vollkommen denselben Eigenschaften, welche das auf rein chemischem Wege aus 1,8-Dinitronaphthalin mittelst Jodphosphor und Wasser[14]) erhältliche zeigt.

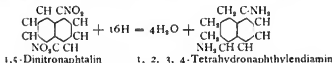
Die weitere Reduktion der Naphthylendiamine kann, wie Bamberger und Abrahall[15]) gezeigt haben, zu den Tetrahydronaphthylendiaminen führen. So konnte aus 1,5-Naphthylendiamin beispielsweise durch

[14]) R. Meyer und Müller, ibid., ferner De Aguiar Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 7, 309.

[15]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 22, 944.

Einwirkung von Natrium auf eine Lösung desselben in Fuselöl das betreffende Tetrahydroderivat in Form glasglänzender Prismen, F. P. 77°, erhalten werden.

Eine Reihe von Versuchen, welche die Erzielung des letzteren Körpers durch elektrochemische Reduktion des 1,5 - Dinitronaphtalin bezweckten,



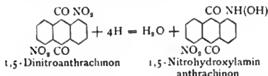
1,5-Dinitronaphtalin 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthylendiamin

schlugen fehl. Ich erhielt in eisessig-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung verschiedener Kathoden und Zuführung der theoretisch benötigten Strommenge in keinem Falle das 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthylendiamin.

2. Elektrochemische Reduktion des 1,5-Dinitroanthrachinon.

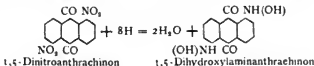
Die elektrochemische Reduktion des 1,5-Dinitroanthrachinon zum Diamin führte ich bereits früher in eisessig-schwefelsaurer Lösung mittelst Platinkathoden durch[16]). Es war nun ferner von Interesse, durch elektrochemische Reduktion die Bildung von Zwischenstufen, etwa des 1,5-Nitroamidoanthrachinon, 1,5-Nitrohydroxylaminanthrachinon und 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon, zu erzielen.

Das 1,5-Nitrohydroxylaminanthrachinon konnte auf rein chemischem Wege durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine alkoholische Lösung des Dinitrokörpers von Gattermann und Schmidt[17]) erhalten werden,



1,5-Dinitroanthrachinon 1,5-Nitrohydroxylamin anthrachinon

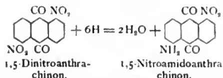
ebenso der Dihydroxylaminkörper durch Reduktion mittelst alkalischer Zinnchlorürlösung.



1,5-Dinitroanthrachinon 1,5-Dihydroxylaminanthrachinon

Die elektrochemische Darstellung gelang mir weder in saurer Lösung noch alkalischer Suspension mittelst Rührvorrichtung unter Verwendung verschiedener Kathoden, es resultierte neben farbstoffartigen Körpern stets nur 1,5-Diamidoanthrachinon.

Ebensowenig führte die Reduktion zum 1,5-Nitroamidoanthrachinon zum Ziele,



1,5-Dinitroanthrachinon. 1,5-Nitroamidoanthrachinon.

in eisessig-schwefelsaurer Lösung mittelst Bleikathode resultierte im wesentlichen der Diamidokörper.

3. Elektrochemische Reduktion des 2-Nitrophenanthrenchinon.

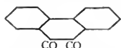
Das für die Reduktion benötigte Nitrophenanthrenchinon stellte ich nach den Angaben von Werner[18]) dar.

Nach demselben werden 10 g Phenanthrenchinon mit 300 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 etwa 20 Minuten lang gekocht. Die braungefärbte Nitrierungsflüssigkeit, welche den Nitrokörper gelöst enthält, wird dann in Wasser gegossen, worauf sich ein gelber Niederschlag ausscheidet. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird derselbe mit Alkohol ausgekocht zur Entfernung von unverändertem Phenanthrenchinon. Mehrmaliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Eis-

[16]) Z. f. Elektrochemie, 1900/01, 797.
[17]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 29,2941.
[18]) Ann. 321 (1902), 336.

essig liefert das 2 · Nitrophenanthrenchinon in Form goldglänzender, rotgelber Blättchen vom F. P. 257°.

Bei der elektrochemischen Reduktion konnten, je nachdem ob der Kathodenwasserstoff die Carbonyl- oder Amidogruppe angriff, verschiedene Reduktionsprodukte entstehen. So beispielsweise durch Reduktion der Carbonylgruppe das 2 · Nitrophenanthrenhydrochinon.

 $NO_2 + 2H =$  NO_2

CO CO (OH)C C(OH)

2 · Nitrophenanthrenchinon. 2 · Nitrophenanthrenhydrochinon.

Derartige Verbindungen erhielt Jul. Schmidt[19]) durch rein chemische Reduktion der Nitrochinone in alkoholischer Suspension mittelst Schwefelwasserstoff.

Aus dem 2 · Nitrophenanthrenhydrochinon konnte durch weitere Reduktion das betreffende Amidohydrochinon resultieren,

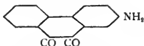
 $NO_2 + 6H = 2H_2O +$  NH_2

(OH)C C(OH) (OH)C C(OH)

2 · Nitrophenanthrenhydrochinon 2 · Amidophenanthrenhydrochinon

ein Körper, welchen Anschütz[20]) bereits vor längerer Zeit durch Reduktion der Nitrochinone mittelst Zinn und Salzsäure erhielt. Durch elektrochemische Reduktion konnte ich die vorstehenden Verbindungen nicht erzielen.

Nimmt nur die Nitrogruppe an der Reduktion teil, so erhält man aus dem Nitrochinon das Amidochinon.

 $NO_2 + 6H = 2H_2O +$  NH_2

CO CO CO CO

2 · Nitrophenanthrenchinon 2 · Amidophenanthrenchinon

Diese Reaktion gelingt sehr gut auf elektrochemischem Wege in eisessig-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Bleikathoden. Die näheren Versuchsbedingungen waren die folgenden:

Kathodenflüssigkeit: 1,5 gr 2-Nitrophenanthrenchinon in 270 ccm Eisessig unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst.
Kathode: Bleicylinder, Oberfläche 1,6 qdm.
Anodenflüssigkeit: 170 ccm Wasser und 6 ccm konz. Schwefelsäure.
Anode: Platinblech.

Die für die Reduktion zum Amidochinon erforderliche theoretische Strommenge beträgt 0,95 Ampère-Stunden = 57 Ampère-Minuten.

Spannung in Volt	Dauer der Stromeinw. in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten
3,7	0	1,4	
	10	1,4	14,0
	20	1,4	14,0
3,9	0	1,8	
	10	1,8	18,0
	18	1,6	13,6
		Summa	59,6

[19]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 3117—3128.
[20]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1942.

Die Kathodenflüssigkeit befand sich in einem Becherglase von 400—500 ccm Inhalt, die Anodenflüssigkeit in einer Thonzelle. Die Temperatur des Elektrolyten wurde auf 80—90° gehalten.

Die anfangs hellgelbe Kathodenflüssigkeit färbte sich im Laufe der Elektrolyse dunkler und sah gegen Ende dunkelbraun aus. Nach beendigter Stromeinwirkung wurde ein Teil des Eisessigs abdestilliert und der Rest in Wasser gegossen. Dabei fielen dunkelviolette Flocken aus, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten schwarz-violette Nadeln, welche bei 320° noch nicht schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung

zeigte, dass in demselben das 2-Amidophenantrenchinon vorlag.

0,1583 g Substanz gab 8,7 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 756 mm = 6,17 % N. Die Formel $C_{14}H_9O_2N$ verlangt 6,27 % N.

Die Eigenschaften des elektrochemisch dargestellten Produktes glichen denjenigen des von Werner[21]) durch Reduktion von 2-Nitrophenantrenchinon mittelst Zinn und Salzsäure erhaltenen Amidokörpers vollständig.

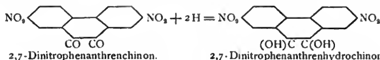
4. Elektrochemische Reduktion des 2,7-Dinitrophenanthrenchinon.

Die Konstitution des 2,7-Dinitrophenanthrenchinon ist bislang nicht mit Sicherheit erwiesen, man nimmt an, dass bei diesem Nitrokörper die Nitrogruppen in den beiden Parastellungen sich befinden.

Das für die elektrochemische Reduktion benötigte Dinitrochinon kann auf zweierlei Weise hergestellt werden. Nach Werner[22]) durch Kochen von Phenanthrenchinon mit einem Gemische gleicher Teile rauchender und einer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4, nach Jul. Schmidt[23]) durch Kochen mit roter, rauchender Salpetersäure. Ich zog die letztere Methode vor.

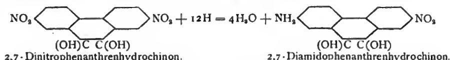
30 g Phenanthrenchinon werden mit 400 ccm roter, rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,51 bis zum Verschwinden der roten Dämpfe gekocht. Das Reaktionsgemisch wird in die achtfache Menge Wasser gegossen, der ausgeschiedene gelbe Niederschlag nach mehrstündigem Stehen durch Abhebern und Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und in 2300 ccm siedendem Eisessig gelöst. Beim Erkalten krystallisiert reines, bei 300° schmelzendes 2,7-Dinitrophenanthrenchinon in gelben, seideglänzenden Blättchen aus.

Je nachdem ob sich die Nitro- oder Carbonylgruppen bei der elektrochemischen Reduktion beteiligten, konnten Dinitrohydrochinone, Diamidohydrochinone oder Diamidochinone entstehen. So bei Reduktion der Carbonylgruppen das Dinitrohydrochinon



2,7-Dinitrophenanthrenchinon. 2,7-Dinitrophenanthrenhydrochinon.

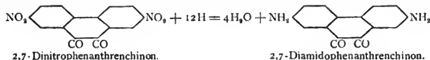
nnd aus diesem durch weitere Reduktion das Diamidohydrochinon.



2,7-Dinitrophenanthrenhydrochinon. 2,7-Diamidophenanthrenhydrochinon.

Beide Verbindungen konnten auf rein chemischem Wege erhalten werden, das 2,7-Dinitrophenanthrenhydrochinon durch Reduktion des Dinitrochinon in alkoholischer Suspension mittelst Schwefelwasserstoff von Jul. Schmidt[24]) in Form ziegelroter Nadeln vom F. P. 274°, das 2,7-Diamidophenanthrenhydrochinon von Anschütz[25]) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure.

Werden nur die Nitrogruppen reduziert, so resultiert das Diamidochinon.



2,7-Dinitrophenanthrenchinon. 2,7-Diamidophenanthrenchinon.

Während mir die Darstellung der Hydrochinone auf elektrochemischem Wege nicht gelang, konnte ich jedoch das Diamidochinon bei der Reduktion in eisessig-schwefelsaurer Lösung glatt erhalten. Die Versuchsbedingungen waren die folgenden.

Kathodenflüssigkeit im Becherglas von 400—500 ccm Inhalt: 1 g 2,7-Dinitrophenanthrenchinon in 270 ccm Eisessig unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

Kathode: Bleicylinder, Oberfläche 1,6 qdm.

[21]) Ann. 321 (1902), 338.
[22]) Ann. 321 (1902), 336.
[23]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 3126.
[24]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 3122.
[25]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1943.

Anodenflüssigkeit in der Thonzelle: 170 ccm Wasser und 6 ccm konzentrierte Schwefelsäure.
Anode: Platinblech.

Die für die Reduktion zum Diamidokörper erforderliche Strommenge beträgt 1,09 Ampère-Stunden = 65,4 Ampère-Minuten.

Spannung in Volt	Dauer der Stromeinw. in Minuten	Stromstärke in Ampère	Ampère-Minuten
3,7	0	1,6	
	10	1,6	16,0
	25	1,6	24,0
4,1	0	2,0	
	10	2,0	20,0
	14	2,0	8,0
		Summa	68,0

Nach Beendigung der Elektrolyse, bei welcher die Temperatur 90—95° betrug, wurde die braune Flüssigkeit zur Entfernung des überflüssigen Eisessigs abdestilliert. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden die ausgeschiedenen dunklen Flocken abgesogen und gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol resultiert ein schwarz-violetter Körper in feinen Nadelchen, welche über 315° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung bewies, dass in demselben das bereits früher auf rein chemischem Wege von Anschütz[26]) dargestellte 2,7-Diamidophenanthrenchinon vorlag.

0,1450 g Substanz gab 14,9 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 752 mm = 11,55 % N. Die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$ verlangt 11,76 % N.

Vergegenwärtigt man sich zum Schlusse die Resultate der elektrochemischen Reduktion der Dinitronaphthaline, des Dinitroanthrachinon und Dinitrophenanthrenchinon unter den angegebenen Bedingungen, so zeigt sich, dass eine partielle Reduktion der Nitrogruppen nicht eintritt. Ebenso scheint auch eine Reduktion der Carbonylgruppen ohne weiteres nicht zu erfolgen. Scheinbar werden beide Nitrogruppen gleichzeitig vom Strom in Angriff genommen, es resultieren nur die Diamine. Diese Thatsache deckt sich vollkommen mit der Beobachtung, welche Weyprecht[27]) betreffs der elektrochemischen Reduktion von Polynitrokörpern der Benzolabkömmlinge in saurer Lösung machte, indem auch hier nicht die Nitramine sondern nur die Polyamine entstanden.

Das 2-Nitrophenanthrenchinon lieferte ebenfalls keinerlei Zwischenprodukte, sondern nur den Amidokörper.

[26]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1942.

[27]) Inauguraldissertation, Giessen 1902. »Die Elektrochemische Redektion aromatischer Di- und Trinitrokörper.«

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1903.

Von *Dr. M. Krüger.*

Theoretische Untersuchungen und Abhandlungen.

Durch die Entdeckung einer Anzahl von starken Dissoziations- und Lösungsmitteln ist das Interesse an Leitfähigkeitsuntersuchungen wieder gestiegen, umsomehr, als die neuesten dieser Lösungsmittel sich anders wie Wasser verhalten, also die dort geltenden Gesetze der Leitfähigkeit meist nicht erfullen. Vielfach besitzen diese Lösungsmittel stärker dissoziierende Kraft, als sie dem Wasser zukommt und die Lösungen vieler Salze leiten in ihnen besser als die entsprechenden wässerigen Lösungen. So ist die wasserfreie Blausäure, wie schon H. Schlundt[1]) gefunden hat, und neuerdings L. Kahlenberg und H. Schlundt[2]) durch weitere Beispiele belegen, ein verhältnismässig gutes Dissoziationsmittel. Die Lösungen von Kalisalzen in diesem Lösungsmittel sind sehr gute Leiter, ebenso Ammoniumchlorid, Silbersulfat etc., während Salzsäure und Schwefelsäure geringere Leitfähigkeit aufweisen und organische Säuren sehr schlecht leiten. Dagegen leiten organische Basen gut. Bezüglich Kaliumnitrat, Ammoniumchlorid, Kaliumjodid ist die Leitfähigkeit besser als in flussigem Ammoniak; Kaliumjodid und Rhodankalium in Blausäure gelöst, leiten besser als in flüssiger schwefliger Säure. In einigen Fällen steigt die molekulare Leitfähigkeit auch sehr stark mit der

[1]) Diese Zeitschr. 9, 218.

[2]) Journ. of phys. Chem. 6, 447.

Verdünnung. E. C. Franklin und H. P. Cady[3]) haben durch ihre Messungen festgestellt, dass die trotz der geringen Dissoziationsfähigkeit des flüssigen Ammoniaks erhöhten Leitfähigkeiten einiger Salze gegenüber wässerigen Lösungen sich durch vergrösserte Ionengeschwindigkeit in diesem Medium erklären. L. Kahlenberg und O. E. Ruhoff[4]) haben die Leitfähigkeit von Silbernitrat, Cadmiumjodid und Ferrichlorid in Amylamin bei verschiedenen Verdünnungen bestimmt. Bei den beiden ersteren ist die molekulare Leitfähigkeit sehr gering und geht bei mittlerer Konzentration durch ein Maximum, bei Eisenchlorid nimmt sie mit steigender Konzentration zu. Gegen wässerige Lösungen ist die Leitfähigkeit gering, sie nimmt überhaupt in der Reihe Ammoniak, Methylamin, Amylamin stetig ab. Nach Untersuchungen von P. Walden und M. Centnerszwer[5]) beruhen die mit der osmotischen Theorie nicht im Einklang stehenden Resultate der Leitfähigkeitsmessungen von einigen Salzen, welche in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst sind, auf der Bildung von komplexen Salzen, wie $KJ \cdot 14\,SO_2$, $KJ \cdot 4\,SO_2$, welche sich auch darstellen lassen. H. C. Jones und Ch. F. Lindsay[6]) haben die Leitfähigkeit von Salzen in Wasser, Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel gemessen. Während bei 0° eine Reihe von Salzen (Kaliumjodid, Ammoniumbromid, Strontiumjodid, Lithiumnitrat, Eisenchlorid) eine geringere Leitfähigkeit in Gemischen von Wasser und Methylalkohol sowie Aethylalkohol zeigen, ist dies bei 25° nicht mehr der Fall. Gemische aus Methyl- und Aethylalkohol zeigen kein Minimum der Leitfähigkeit der darin gelösten Salze. Aus diesen Versuchen schliessen die Verfasser, dass die Dissoziation von der Assoziation des Lösungsmittels bedingt ist, welche geringer ist in Mischungen als in reinem Zustande. Bei seinen Versuchen über die Leitfähigkeit von Kaliumchlorid in Wasser-Aethylalkoholgemischen fand W. A. Roth[7]), dass die molekulare Leitfähigkeit mit Zunahme des Alkoholgehaltes, wie dies zu erwarten ist, abnimmt. Bei diesen Lösungen sind die Ostwald'sche, van t'Hoff'sche und Rudolphi'sche Verdünnungsformel ungültig. Die Leitfähigkeit von Natriumbromid, Kaliumbromid und Natriumacetat in Essigsäure-Wassergemischen hat C. Rudorf[8]) gemessen. Es hat sich herausgestellt, dass der Leitfähigkeitsabfall der gemischten Lösungen gegenüber der rein wässerigen Lösung proportional ist dem Produkt aus Konzentration des schlechten Leiters und Eigenleitfähigkeit des guten Leiters. G. Coffetti[9]) studierte die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Lösungsmittels und seinem Ionisierungsvermögen und mass die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und ihre Temperaturkoeffizienten in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Verwendet wurden Methylalkohol, Amylalkohol, Aldehyd, Paraldehyd, Aceton und Nitromethan bei verschiedenen Temperaturen. Besonders interessant ist, dass Lithiumchlorid in Aldehyd und Paraldehyd und Kadmiumjodid in Propionitril negative Temperaturkoeffizienten besitzen, und dass Aldehyd trotz seiner geringen Assoziation das stärkere Lösungsmittel vorstellt. G. Carrara[10]) bestimmte die Ueberführungszahlen von verschiedenen Salzen in methylalkoholischen Lösungen verschiedener Konzentration und fand, dass dieselben stark abhängig sind von der Konzentration. Meist sind die Ueberführungszahlen des Anions in Methylalkohol wenig höher als in Wasser. H. E. Patten[11]) unternahm Versuche, um festzustellen, wie die Leitfähigkeit von Pyridin-Eisessiglösung (17 % Pyridin, 83 % Eisessig) durch organische Verbindungen, wie Benzol, Alkohol, Aceton, verändert wird. In der Mehrzahl der Fälle wird die spezifische Leitfähigkeit verringert, bei Zusatz von Wasser aber vermehrt. Die elektrischen Leitfähigkeiten gesättigter Lösungen schwerlöslicher Salze, welche Lösungen durch Schütteln der festen Niederschläge mit Wasser erhalten wurden, mass F. Kohlrausch[12]) an folgenden Salzen: Fluoride des Bariums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Zinks, Bleis; Chloride von Silber, Thallium, Quecksilber (Mercuro); Silber- und Thallobromid; Silber-, Thallo-, Quecksilberjodid; Silber- und Bleijodat, Sulfate von Barium, Strontium, Calcium und Blei; Barium-, Silber- und Bleichromat; Carbonate von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Blei; Magnesiumhydroxyd; Oxalate von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Cadmium, Blei und Silber. Einige weitere Salze ergeben inkonstante

[3]) Diese Zeitschr. 9, 198.
[4]) Journ. of phys. Chem. 7, 254.
[5]) Zts. phys. Ch. 42, 385.
[6]) Americ. Chem. Journ. 28, 329.
[7]) Zts. phys. Chem. 42, 209.
[8]) Zts. phys. Chem. 43, 257.
[9]) Gaz. chim. 33, 53.
[10]) Gaz. chim. 33, 241.
[11]) Journ. of phys. Chem. 6, 554.
[12]) Zts. phys. Chem. 44, 197.

Werte. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. J. Kunz[13]) hat die Leitfähigkeit von Lösungen bei tiefen Temperaturen gemessen. Er schliesst aus seinen Versuchen, dass die Leifähigkeit von Elektrolyten beim absoluten Nullpunkt = 0 wird (infolge der zunehmenden Viskosität des Lösungsmittels), während bekanntlich bei Leitern erster Klasse diese Beziehung bezüglich des Widerstandes statthat. Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen beim Gefrierpunkt des Wassers hat W. C. D. Whetham[14]) gemessen. Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions wurde von A. A. Noyes und G. V. Sammet[15]) aus Ueberführungsmessungen an Salzsäure bestimmt. Die gefundenen Werte stimmen mit denen von Kohlrausch innerhalb eines Prozentes überein. H. Moissan[16]) hat gefunden, dass die Hydrüre von Kalium, Natrium, Rubidium, Casium, Calcium u. s. f. nicht leiten, also nicht als Legierungen anzusehen sind. Das gewöhnlich zu Leitfähigkeitsuntersuchungen verwendete Wasser kann, wie F. Kohlrausch[17]) gefunden hat, durch Stehenlassen über gelöschtem Kalk verbessert werden, indem die im Wasser gelöste Kohlensaure durch Diffusion in den Luftraum übertritt und vom Kalk absorbiert wird. Auch längere Berührung mit platinierten Elektroden vermindert die Leitfähigkeit dadurch, dass die Platinelektroden Substanzen aufnehmen und Ammoniak der Oxydation zuzuführen vermögen. Auch ein von Kohlensaure völlig befreiter, durch das Wasser langere Zeit getriebener Luftstrom vermindert die Leitfähigkeit des Wassers ganz erheblich. F. W. Küster und M. Grüters[18]) haben Versuche angestellt, um den Punkt der vollzogenen Neutralisation eines Alkalis mit einer Säure durch die Messung der Leitfahigkeit zu bestimmen, indem sie von der Ueberlegung ausgingen, dass dieser Punkt durch das Minimum der Leitfahigkeit gegeben sein muss. Dieses Verfahren würde sich besonders bei gefarbten oder trüben Lösungen, wo man Indikatoren nicht anwenden kann, empfehlen. Die Herstellung der als Basis für Leitfahigkeitsbestimmungen sehr geeigneten Gipslösungen bespricht G. A. Hulett[19]). Lesage und Dongier[20]) haben die vorauszusehende Erhöhung der Leitfähigkeit von gerinnender Milch durch Messung festgestellt. Einen neuen Unterbrecher für Leitfähigkeitsbestimmungen hat C. W. Kanolt[21]) konstruiert, bei welchem ein gespannter Metalldraht durch einen Luftstrom in Schwingungen versetzt wird, mit dem Vorteil, dass der Unterbrecher in sehr weiten Grenzen regulierbar ist.

Wie die Leitfahigkeitsmessungen, so können auch Ueberführungsversuche zur Entscheidung über die Konstitution von Salzen dienen. R. Kremann[22]) hat derartige Versuche ausgeführt. Er fand, dass Kotaltaminsalze eine Wanderung des gefärbten Ions zur Kathode erleiden, also komplexe Kationen enthalten, im Einklang mit der Theorie von Werner, während beim Kaliumkobaltnitrit das gefarbte Ion nach der Anode wandert, das Kobalt also ein Anion enthält. Bei Methylorange, welches nach Bredig ein amphoterer Elektrolyt ist, bestehen kaum gefärbte Kationen in saurer Lösung. Kupferphosphorigsaure Salze enthalten ein komplexes kupferhaltiges Anion, sodass also die kupferphosphorige Saure besteht. Im Gegensatz zu den Versuchen von Fischer und Herz findet Verfasser, dass in den alkalischen Lösungen von Chrom Wanderung zur Anode eintritt, das Chrom also als Chromit vorhanden ist. Gegen die von Kremann aus den Versuchen mit Methylorange und alkalischer Chromlösung gezogenen Schlüsse macht Bredig[23]) einige Einwande.

Werden Ueberführungszahlen unter Verwendung von Diaphragmen oder direkt in gelatinierten Elektrolyten bestimmt, so können die Zahlen, wie Hittorf[24]) nachgewiesen hat, durch das Auftreten von osmotischen Erscheinungen gefalscht werden. Diese als Kataphorese bezeichnete Wendung des ganzen Elektrolyten durch das Diaphragma oder die Gelatineschicht hat R. B. Denison[25]) in den von Steele[26]) untersuchten Fällen gemessen und zur Korrektur der Zahlen dieses Forschers verwendet. Dadurch erfahren diese Steele'schen Messungen vollständige Uebereinstimmung mit den von Hittorf gewonnenen Messungen. Einige Ausnahmen lassen sich auch hier konstatieren, und zwar

[13]) Compt. rend. 135, 708.
[14]) Proc. Roy. Soc. 71, 332.
[15]) Zts. phys. Chem. 43, 49.
[16]) Compt. rend. 136, 591.
[17]) Zts. phys. Chem. 42, 193.
[18]) Zts. anorg. Chem. 35, 454.
[19]) Zts. phys. Chem. 42, 577.

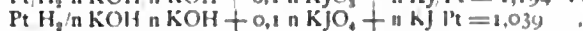
[20]) Compt. rend. 134, 104; diese Zeitschr. 9, 246.
[21]) Zts. f. E. 9, 415.
[22]) Zts. anorg. Chem. 33, 87.
[23]) Zts. f. anorg. Chem. 34, 202.
[24]) Diese Zeitschr. 9, 219.
[25]) Zts. phys. Chem. 44, 575.
[26]) Diese Zeitschr. 9, 219.

treten sie bei solchen Salzen auf, welche komplex oder hydrolytisch gespalten sind. Ausserdem ist zu erwähnen, dass in gelatinierten Elektrolyten meist für das Anion zu hohe Ueberführungszahlen gefunden werden. Den elektrolytischen Transport gewisser Ionen in Gelatine unter dem Einfluss einer elektromotorischen Kraft hat A. Charpentier[27]) gemessen.

Es seien hier noch einige andere Arbeiten uber Osmose angefuhrt. J. Perrin[28]) studierte die Bedingungen, welche das Vorzeichen und die Grösse der elektrischen Osmose bestimmen. Bekanntlich tritt elektrische Osmose an einer porösen Scheidewand dadurch ein, dass die Flüssigkeit und die Scheidewand durch Kontakt entgegengesetzt elektrisiert werden. Dissoziierende Mittel wie Wasser, Methylalkohol, Aceton und Nitrobenzol unterliegen der elektrischen Osmose, andere dagegen nicht. Auf die Grösse der Osmose und die Elektrisierung der porösen Scheidewand sind vornehmlich Spuren bestimmter Ionen, besonders Wasserstoff und Hydroxylionen, von Einfluss. So wird eine in neutralen Elektrolyten neutrale Scheidewand positiv geladen in Wasser, welches auf 1 Molekül Saure 5 Millionen Molekule Wasser enthält, dagegen negativ in schwach alkalischem Wasser. Ueber die Prinzipien der Anwendung der elektrischen Endosmose und damit zusammenhangende Erscheinungen des kolloidalen Zustandes sprach G. Bredig auf dem V. internationalen Kongress fur angewandte Chemie[29]).

Eine neue Anschauung uber die Dissoziation der Elektrolyte aussert C. Liebenow[30]). Nach dieser werden die undissoziierten Molekule durch die daneben befindlichen Ionen in ihrem Zusammenhange gelockert, und zwar ist die Resultante der Wirkung der einzelnen Ionen auf die Molekule proportional der $^2/_3$ Potenz der Konzentration der Ionen und abhängig von der Dielektrizitatskonstante und der Wertigkeit der Ionen. Gegen die Dissoziationstheorie richten sich die Abhandlungen von J. Traube[31]) und von R. Mewes[32]).

Auf dem Gebiete der elektromotorischen Kräfte und Zersetzungsspannungen sind wieder eine Reihe interessanter Arbeiten ausgefuhrt worden. Berthelot hat seine eigenen Untersuchungen uber galvanische Kombinationen und deren thermochemische Beziehungen weitergefuhrt und daruber Compt. rend. 137, 285, 421; L'Elektrochimie VII 5,[33]) berichtet. Ueber die elektromotorische Kraft des Ozons hat A. Brand[34]) Untersuchungen angestellt. Die Abhangigkeit der elektromotorischen Kraft gelosten Ozons von der Ozon- und Wasserstoffionenkonzentration stellten R. Luther und J. H. Inglis[35]) fest. Das Potential des durch Kochen von weissem Phosphor mit Phosphortribromid erhaltenen leuchtend roten Phosphors hat R. Schenk[36]) gemessen und zu 0,168 gegen eine Wasserstoffelektrode bestimmt, wobei die Phosphorelektrode negativ war. Im Hinblick auf Messungen, welche J. Chaudier[37]) veröffentlicht hatte, haben E. Cohen und J. W. Commelin[38]) es unternommen, das Daniell-Element einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Es hat sich dabei ergeben, dass die elektromotorische Kraft dieser Ketten bei Zunahme der Konzentration der Zinksulfatlosung abnimmt, so dass also ein Maximalwert nicht besteht, und ferner gilt die Nernst'sche Formel im vollen Umfang. K. Schaum und R. v. d. Linde[39]) haben die elektromotorischen Krafte von Ketten aus Ferrocyannatrium und Ferricyankalium gemessen und in Uebereinstimmung mit der aus der theoretischen Formel berechneten gefunden, wahrend bei Ketten mit »nicht isomeren« Ionen wie Sulfit-Sulfatlösungen keine einheitlichen Gesichtspunkte zu erhalten waren. E. Muller[40]) bestimmt die elektromotorischen Krafte von Ketten,


$$Pt/H_2\ n\ KOH\ n\ KOH + 0{,}1\ n\ KJO_3 + n\ KJ/Pt = 1{,}194\ \text{Volt}$$

$$Pt\ H_2/n\ KOH\ n\ KOH + 0{,}1\ n\ KJO_4 + n\ KJ\ Pt = 1{,}039\ \text{„}$$

$$Pt/H_2\ n\ KOH\ n\ KOH + 0{,}1\ n\ KJO_4 + 0{,}1\ n\ KJO_3\ Pt = 1{,}325\ \text{Volt}$$

woraus er Schlüsse zieht uber die Moglichkeit gewisser Reaktionen zwischen Jod und Jodsauerstoffverbindungen in saurer oder alkalischer Lösung. Eine zweite Abhandlung uber die Elektrochemie der Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoff hat E. Muller[41]) veröffentlicht. Das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Cers studierten E. Baur

[27]) Compt. rend. 136, 1652.
[28]) Compt. rend. 136, 1388.
[29]) Zts. f. E. 9, 738.
[30]) Zts. f. E. 8, 933.
[31]) Chem. Ztg. 26, 1071.
[32]) Diese Zeitschr. 10, 137, 159.
[33]) Diese Zeitsch. X. 74, 100.
[34]) Verh. d. Phys. 4, 246.
[35]) Zts. phys. Chem. 43, 203
[36]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 979.
[37]) Compt. rend. 134, 277.
[38]) Zts. f. E. IX 431.
[39]) Zts. f. E. IX 406.
[40]) Zts. f. E. IX, 584.
[41]) Zts. f. E. IX. 707.

und A. Glaessner[42]) an Ketten aus Cero-Cerisulfat, Cero-Cerinitrat, Ceri-Cerperoxydlösungen und Ceroxydelektroden mit Reduktionsmitteln. In seiner Arbeit über die Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Kräfte einiger starker Oxydationsmittel hat F. Scobai[43]) Ketten untersucht, bei welchen nicht umkehrbare Reaktionen stattfinden, z. B. mit MnO_2, CrO_3, $Na_2S_2O_8$. Es hat sich aber dabei ergeben, dass trotzdem konstante Potentiale sich erhalten lassen. J. K. H. Inglis[44]) führt eine Untersuchung über die Elektrochemie der Uebermanganasäure aus, in welcher er das Oxydationspotential für den Vorgang $MnO_4' \rightarrow MnO_2$ berechnete und bestimmte. Die Zersetzungskurven von Kupfervitriollösungen hat M. E. Heiberg[45]) bestimmt und unterhalb des Abscheidungspunktes für $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen einen gut ausgeprägten Zersetzungspunkt gefunden, den er für die Abscheidung von gelösten $Cu^{\cdot}$-Ionen hält. E. Abel[46]) erklärt in einer Bemerkung zu der Arbeit von Heiberg den ersten Zersetzungspunkt der Kupfervitriollösung durch den Eintritt der Reaktion $Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot} + \oplus$, d. h. durch Reduktion des $CuSO_4$ zu Cu_2SO_4, wodurch sich auch das Verschwinden dieses Zersetzungspunktes bei länger andauernder Elektrolyse plausibel machen lässt. Die Ueberspannung für Sauerstoffentwicklung in alkalischer Lösung haben A. Coehn und Y. Osaka[47]) gemessen und gefunden, dass alle Metalle sichtbar Sauerstoff erst bei einer über dem Punkt der reversiblen Abscheidung liegenden elektromotorischen Kraft entwickeln. Die bei der Messung der Zersetzungsspannung wässeriger Ammoniaklösungen zu beobachtende Tatsache eines über dem Entladungspunkt der OH-Ionen liegenden zweiten anodischen Knickes erklärt C. Frenzel[48]) auf Grund seiner Versuche als den Punkt der Bildung von Ozon. R. Abegg stellt in seiner Abhandlung über Stabilität von Salzen mit oyydationsfähigen Kationen und Anionen[49]) interessante Betrachtungen an, die an einem Beispiel etwas ausführlicher dargelegt werden sollen. Wie bekanntlich Nernst und Wilsmore durch Messungen festgestellt haben, kommt den Ionen ein bestimmtes Potential zu, welches das Mass für die Tendenz, unter Ladungsabgabe die Lösung zu verlassen, angibt, und zwar müssen für die positiven Ionen die Werte ihrer Eigenpotentiale negativ für die negativen Ionen die Werte positiv gesetzt werden. Sind die Lösungen der betreffenden Ionen nicht normal, so ist noch ein Korrektionsglied zuzufügen, welches bei 25° etwa $+ \frac{1}{n} \cdot 0{,}058 \cdot \log \cdot c$ (n=Wertigkeit, c=Konzentration) beträgt. Die Salze nun, bei denen die Summe dieser Entladungstendenzen von Kation und Anion >0, d. h positiv ist, können und müssen der Tendenz folgen und paarweise in den neutralen Zustand übergehen, indem sie gegenseitig ihre Ionenladungen neutralisieren. Ein sehr zur Entladung geneigtes Ion ist das Jod, viel schwächer sind sicher noch Cyan, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Phosphor, Bor, die sogar bis zu Pluswerten hinaufgehen können, weshalb selbst ziemlich positive Metalle damit keine stabilen Elektrolyte mehr bilden können. Verschiedene derartige Salze können aber wohl existieren, wenn sie unlöslich sind, so das Silberjodid, dessen Entladungstendenz $= + 0{,}771$ (Wert für das Silber) $- 0{,}520$ (für Jod) $+ 2 \cdot 0{,}058 \log c$ (Korrektionsglied für Silber und Jod) oder $= 0{,}251 + 0{,}116 \log c$ also positiv wäre, wenn $0{,}116 \log \cdot c > - 0{,}251$. Da aber in Wirklichkeit die Konzentration des Silberjodids in Lösung sehr klein ist, so werden Jod und Silber nicht in freier Form entladen. Dieselbe Betrachtung gilt auch bei solchen Ionen, welche ein bestimmtes Oxydations- bezw. Reduktionspotential besitzen. So ist beispielweise die Tendenz zur Bildung von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen nach vorhandenen Messungen

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} = + 0{,}710 + 0{,}058 \cdot \log \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$$

Volt. Man kann nun die Frage beantworten, wie viel Ferro- neben Ferrisalz in einer bestimmten Lösung bei Sättigung mit elementarem Jod bestehen kann. Zu einer Jodidlösung z. B. KJ ist die Tendenz der J'-Ionen positive Ladung aufzunehmen, d. h. elementares Jod J_2 zu liefern

$$J' \rightarrow J_2 = - 0{,}520 + 0{,}058 \cdot \log J' \text{ Volt.}$$

Gleichgewicht zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- und J'-Ionen kann nur dann bestehen, wenn die Summe beider Tendenzen = O wird, also

$$+ 0{,}710 + 0{,}058 \cdot \log \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}} - 0{,}520 + 0{,}058 \cdot \log J' = 0$$

[42—45]) Zts. f. E. IX. 534; IX. 879; IX. 226; IX. 137.
[46]) Zts. f. E. IX. 268.
[47]) Zts. anorg. Ch. 34. 86.
[48]) Zts. f. E. XI. 487.
[49]) Zts. f. E. IX. 569.

woraus folgt

$$-\log \frac{Fe^{\cdots}}{Fe^{\cdot\cdot}} - \log J' = \frac{0{,}710 - 0{,}520}{0{,}058} = 3{,}28 \text{ oder } \frac{Fe^{\cdots} . J'}{Fe^{\cdot\cdot}} = \frac{1}{1900}$$

In einer Normaljodidlosung, welche Ferrosalz enthält, können durch Einbringen von Jod nur etwa $^1/_{2000}$ des Ferroeisen zu Ferrieisen oxydiert werden, oder wenn Ferrisalz mit Alkalijodid zusammenkommt, so wird so gut wie alles Eisen unter Jodabscheidung in $Fe^{\cdot\cdot}$ übergeführt.

H. Kochan[50]) hat die Versuche von Bose über die anodisch polarisierte lichtempfindliche Gold-Elektrode in weitestem Umfange weitergeführt. Ch. Soret[51]) demonstriert die von Becquerel gefundene Tatsache, dass 2 Silber-Silberchloridelektroden, von denen die eine belichtet wird, Strom liefern, durch eine Versuchsanordnung, bei welcher durch intermittierende Beleuchtung die erzeugten Ströme in einem Telephon Töne hervorufen.

Untersuchungen über die Passivität des Eisens hat C. Fredenhagen[52]) angestellt. Nach ihm rührt der passive Zustand des Eisens nicht von der Existenz zweier verschiedener Zustande, eines edlen und unedlen, auch nicht von der Bildung einer Oxydschicht her, wohl aber von der Bildung einer Gasschicht — Sauerstoff bezw. Stickoxyd. Setzt man passiviertem Eisen Salzsäure zu, so wird es aktiv, indem der Sauerstoff durch Bildung von Chlorid und Hypochlorit verbraucht wird. Die Passivität und Aktivität kann unter bestimmten Bedingungen auch periodisch wechseln, wodurch Erscheinungen hervorgerufen werden, wie sie Ostwald am Chrom aufgefunden hat. M. Mugdan[53]) hat aus Versuchen über das Rosten von Eisen in verschiedenen Salzlösungen sehr interessante Beziehungen zur Passivität aufgefunden. Nach W. R. Whitney[54]) hangt die Ursache des Rostens von Eisen ab von der Potentialdifferenz zwischen Eisen und den umgebenden Medien. Primär ist das Rosten nur abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen, dann aber auch, ob die Ueberzüge, welche sich bilden, das Eisen gleichmässig bedecken oder nicht. In reinem Wasser rostet Eisen, dagegen nicht in Kalilauge, weil in letzterer die Wasserstoffionenzahl eine ausserordentlich kleine ist, ausserdem auch, weil Kohlensäure, welche immer in der Luft und im Wasser vorhanden ist, durch die Bildung von Karbonat unschädlich gemacht wird.

Die Messung von Potentialdifferenzen mittels Telephon als Nullinstrument hat F. Fischer[55]) zu einer brauchbaren Methode gestaltet. Von dem Bestreben geleitet, die gesamten elektrochemischen Messungen unter Verwendung des Telephons als Nullinstrument durchzuführen, hat derselbe die neue Methode für alle wissenschaftlichen Zwecke, Messung elektromotorischer Kräfte; Klemmspannungen, Einzelpotentialen ausgearbeitet. Die Messung selbst basiert auf der Poggendorff'schen Kompensationsmethode; in dem Stromkreis des zu messenden Elements bezw. der elektromotorischen Kraft ist aber anstelle des Spiegelgalvanometers ein Telephon eingeschaltet. Da dasselbe aber nur auf Stromschwankungen reagiert, so ist gleichzeitig eine Unterbrechungsstelle eingeschaltet, welche durch einen besonderen Unterbrecher betrieben wird und den Strom etwa 600 mal per Sekunde unterbricht. Ist die Kompensation erfolgt, so hört im Telephon der Ton vollständig auf. Die gleiche Apparatur kann auch für die Messung des Widerstandes eines Leiters erster Klasse mit Gleichstrom benutzt werden.

Von elektrolytischen Untersuchungen allgemeinen theoretischen Interesses sind die folgenden erwähnenswert. F. Foerster und E. Müller[56]) haben es in ihrer Abhandlung über die Theorie der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unternommen, das von ihnen in geradezu mustergültiger Weise bearbeitete Gebiet auch theoretisch vollständig zu klären. In gleicher Weise ist von F. Foerster und K. Gyr[57]) die Elektrolyse der Jodkaliumlösungen behandelt worden. R. Lorenz[58]) wendet sich gegen verschiedene Unterstellungen, die von Le Blanc über eine Arbeit von Sacher über die Elektrolyse geschmolzenen Aetznatrons gemacht wurde. Um die Gesetze der Elektrolyse von Alkalisalzdampfen aufzufinden, hat H. A. Wilson[59]) in dem Hohlraum zweier konzentrischer Platinzylinder die Dämpfe von Lösungen verschiedener Salze bei hohen Temperaturen einem Strom von 840 Volt ausgesetzt. Es zeigte sich,

[50]) Zts. f. E. IX. 33.
[51]) Arch. sc. phys. nat. Genève (4) 14. 560.
[52]) Zts. phys. Chem. 43, 1.
[53]) Zts. f. E. 9, 442.
[54]) Journ. Americ. Chem. Loc. 25, 394.
[55–58]) Zts. f. E. 9, 18; 9, 171, 195; 9, 215; 9, 155;
[59]) Phil. Mag. 6, 207.

dass bei 1200 bis 1350° die Leitfähigkeit rasch zunimmt, bei weiterer Erhitzung aber konstant bleibt und der Aequivalentkonzentration der verstäubten Lösung proportional ist. Die Elektrolyse selbst erfolgt nach dem Faraday'schen Gesetz, und zwar ist die Konstante die gleiche wie bei wässerigen Lösungen, also gleich $F = 96500$ Coulomb.

S. L. Bigelow[60]) hat Versuche über den Durchgang von Strömen durch Elektrolyte unterhalb der Zersetzungsspannung angestellt und ist der Anschauung, dass der Transport des Stroms hier nicht durch die Ionen, sondern durcb die bei der Elektrolyse gebildeten Gase geschieht. Diese Gase sollen je nach der Elektrode, an der sie entstehen, positiv oder negativ geladen werden, worauf sie von den entgegengesetzten Elektroden angezogen werden und so durch die Flüssigkeit wandernd, dauernd Strom übertragen. In einer zweiten Abhandlung[61]) bespricht Bigelow den Einfluss von gelösten Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure und konstatiert, dass bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasserstoff schon bei niedrigen Potentialdifferenzen ein merkbarer Strom auftritt, während bei Stickstoff und Kohlensäure die Stromstärken minimal sind. Eine Proportionalität zwischen der Menge des gelösten Gases und der Leitfähigkeit bestand nicht, so dass also nur ein Teil der gelösten Gase den Strom leitet. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Stromstärke ab. Der Einwand, dass die gelösten Gase einfach depolarisierend wirken, kann nach Bigelow nicht aufrecht erhalten werden, es muss vielmehr eine besondere Leitung durch die Gase selbst erfolgen. R. H. Whitney[62]) ist gegenüber Bigelow der Ansicht, dass sich die Erscheinungen besser aus der Nernst'schen Formel für den Polarisationsstrom erklären lassen. E. F. G. Cottrell[63]) betrachtet den Reststrom bei galvanischer Polarisation als hervorgerufen durch Diffusionserscheinungen. Bei der Elektrolyse einer Schwermetallsalzlösung mit gleichen Metallelektroden entstehen Konzentrationsunterschiede an den Elektroden, die sich durch Diffusion auszugleichen sucben. Dies kann nur durch Anlegung einer bestimmten elektromotorischen Kraft verhindert werden. Indem Verfasser die dabei auftretende Stromstärke bestimmt, findet er, dass der zur Aufrechterhaltung der konstanten elektromotorischen Kraft nötige Strom der Wurzel aus der Zeit umgekehrt proportional ist. Für die Messungen der Zersetzungskurven und die Erscheinung der Ueberspannungen scheinen sich neue Wege zu eröffnen. Ueber die Theorie des Reststroms hat Ugo Grassi[64]) Untersuchungen angestellt. Durch etwas abgeänderte Versuchsanordnung gelang es ihm im Gegensatz zu den von Salomon erhaltenen Resultaten Uebereinstimmung mit der von Nernst und Salomon aufgestellten Theorie zu erhalten.

Sehr interessante Beobachtungen über Zwischenelektroden, welche eine Fortsetzung der von Loeb und Kaufmann früher ausgeführten Untersuchungen bilden, haben A. Brochet und C. L. Barillot[65]) veröffentlicht. Daran schliesst H. Danneel[66]) einige weitere Bemerkungen, von denen wichtig ist, dass ein in einer Lösung eingelegtes Bündel von Kohlenstäben trotz seiner metallischen Leitfähigkeit einfach als Diaphragma, also ohne elektrolytische Wirkungen an seinen beiden Enden wirkt. Daraufhin veröffentlicht A. Brochet[67]) weitere Versuche über Metalldiaphragmen. Eine elementare Theorie der Elektrolyseure und Diaphragma entwickelt Th. A. Guye[68]) an dem Beispiel der Elektrolyse des Natriumchlorids.

Das elektrochemiscbe Aequivalent des Silbers haben Pellet und Leduc[69]) zu 1,1195 mg Ag per Coulomb (mit einem Fehler von ± 0,0005) bestimmt. Auf dem Kongresse für angewandte Chemie in Berlin referierten Nernst und C. Marie[70]) über elektrochemische Masseinheiten.

Im vorigen Jahre ist über den Streit zwiscben O. Urbasch und Drude über das von dem ersteren aufgefundene Rotationsphänomen berichtet worden. Den Versuch Urbasch's hat nun Prof. Nernst[71]) mit positivem Erfolge wiederholt. Drude[72]) erklärt nun als Ursacbe der Rotationserscheinung das Auftreten eines Thermostromes, der am deutlichsten ausgeprägt ist, wenn man konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser überschichtet. Auch die Richtung der Rotation im magnetischen Feld entspricht der Richtung des Thermostromes. Dieser Thermostrom kommt dadurch zu stande, dass zwischen Gefass-

[60]) Journ. of phys. Chem. 6, 603.
[61]) Journ. of phys. Chem. 7, 327.
[62]) Journ. of phys. Chem. 7, 190.
[63]) Zts. phys. Chemie. 42, 385.
[64]) Zts. phys. Chem. 44, 460.
[65]–[68]) Zts. f. E. IX. 251; IX. 256; IX. 439; IX. 771.
[69]) Compt. rend. 136, 1649.
[70]–[72]) Zts. f. E. IX. 685; IX. 511; IX. 666.

wand und Zentrum ein Temperaturunterschied der sich durch Diffusion erhitzenden Flüssigkeit herausstellt, indem an der Wand die Wärmeabgabe am stärksten stattfindet. Taucht man aber den Eisenkern in die Flüssigkeit ein, so kommt keine Rotation zustande, weil auch das Zentrum abgekühlt wird, und so kein Temperaturunterschied zwischen Mittelpunkt und Rand mehr besteht.

Zum Schlusse seien noch zwei interessante Abhandlungen erwähnt, die für den Elektrochemiker Interesse beanspruchen. A. Neuburger[73]) schildert die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der Elektrochemie F. Haber berichtet über das Resultat seiner Studienreise nach Nordamerika in einer Abhandlung.

[73]) Diese Zeitsch. X. 46 ff.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.* (Fortsetzung.)

Auf Grund der vorstehend wiedergegebenen Ansichten über die Elektrizität baute dann Berzelius seine »elektrochemische Theorie« auf. Dieselbe ist in der vorstehend zitierten Auflage seines Lehrbuches in detailliertester Weise unter dem Titel **»Entwicklung der elektrochemischen Theorie, so wie sie aus der bisher gesammelten Erfahrung zu folgen scheint«** niederlegt.[1])

Sie ist das Resultat eingehender Erwägungen, die von der Theorie der Verbrennung ihren Ausgang nahmen und den berühmten Forscher zuletzt auf die mannigfachen Beziehungen zwischen Feuer und Elektrizität hinleiteten. Bereits Wilke äusserte 1766[2]), »dass man mit der Zeit wohl Aufschlüsse erwarten könne über die Verwandtschaft, welche die neuere Physik zwischen Feuer und Elektrizität zu entdecken angefangen habe«, und nach ihm waren es Winterl, Volta und Davy, deren Versuche Berzelius mancherlei Beziehungen zwischen diesen beiden Erscheinungen zu ergeben schienen. Wie er dann über die Erscheinungen der galvanischen Kette und sonstige damals bekannte, aber nicht in ihrem innersten Wesen erklärte Phänomene auf die Beziehungen zu chemischen Vorgängen geführt wurde, ist aus verschiedenen Abhandlungen und Stellen seines Lehrbuches zu ersehen. Als Resultat aller Meditationen und Versuche entsteht dann zuletzt die elektrochemische Theorie, deren Einfluss auf die Zeitgenossen ein gewaltiger war und die nur langsam und schwer von der Faradayschen verdrängt wurde. Wie langsam dies ging, werden wir später noch ersehen. Bei dem Einflusse dieser Theorie auf die ganze Entwicklung der Elektrochemie ist es wohl angebracht, dass wir sie nachstehend — unter Weglassung der ausfuhrlichen Einleitung und sonstiger weniger wichtigen Stellen — in ihren Hauptzügen in extenso wiedergeben, wobei uns der Anfang nachstehender Ausführungen zugleich einen interessanten Einblick in den auf die Theorie selbst hinleitenden Gedankengang von Berzelius eröffnet. Derselbe schreibt:

loc. cit. p. 62: »Wenn die Körper, welche sich verbunden haben und nun nicht mehr elektrisch sind, getrennt werden, und ihre Elemente in ihren isolierten Zustand mit ihren ursprünglichen Eigenschaften zurückgeführt werden sollen, so müssen sie in den durch die Verbindung vernichteten elektrischen Zustand wieder versetzt werden; oder, mit anderen Worten, wenn diese verbundenen Körper durch irgend eine Ursache ihren ursprünglichen elektrischen Zustand, der durch die Vereinigung aufgehört hat, wieder erlangen, so müssen sie sich trennen und sich wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften darstellen. Auch ist es bekannt, dass bei der Einwirkung der elektrischen Säule auf eine leitende Flüssigkeit die Elemente dieser Flüssigkeit sich trennen, dass der Sauerstoff und die Säuren von dem negativen Pol zu dem positiven, und die brennbaren Körper, sowie die salzbildenden Basen von dem positiven zu dem negativen abgestossen werden.

Wir glauben daher nun mit Gewissheit zu wissen, dass die Körper, wenn sie nahe daran sind, sich verbinden zu wollen, ent-

[1]) Lehrbuch II. Aufl. Bd. III. 1. S. 49.

[2]) Abhandlung der schwedischen Akademie der Wissenschaften 1766. 90.

gegengesetzte freie Elektrizitäten zeigen, deren Stärke in dem Masse steigt, als sie sich der Temperatur, wobei die Verbindung vor sich geht, nähern, bis in dem Augenblicke der Vereinigung die Elektrizitäten mit einer Temperatur-Erhöhung verschwinden, die oft bis zum Ausbrechen von Feuer geht. Auf der anderen Seite haben wir gleiche Gewissheit, dass die verbundenen Körper in einer dazu passenden Gestalt der Wirkung des durch die Entladung der Säule entstehenden elektrischen Stromes ausgesetzt, von einander getrennt werden, und ihre ersten chemischen und elektrischen Eigenschaften wieder erlangen, während zu gleicher Zeit die darauf wirkenden Elektrizitäten verschwinden.

Bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse ist die wahrscheinlichste Erklärung der Verbrennung und der dadurch entstehenden Feuer-Erscheinung: dass bei jeder chemischen Verbindung eine Neutralisation der entgegengesetzten Elektrizitäten stattfindet, und dass diese Neutralisation das Feuer auf dieselbe Weise hervorbringt, wie sie es bei der Entladung der elektrischen Flasche, der elektrischen Säule und dem Blitze erzeugt, ohne dass sie bei diesen letzteren Erscheinungen von einer chemischen Vereinigung begleitet ist.

Es stellt sich indessen hier eine Frage auf, die durch keine analoge Erscheinung der gewöhnlichen elektrischen Entladung gelöst werden kann. Nachdem sich die Körper durch die Wirkung einer elektrochemischen Entladung und unter Feuer-Erscheinung verbunden haben, bleiben sie in dieser Verbindung mit einer Kraft, welche, wie erwähnt wurde, grösser ist, als alle die, welche eine mechanische Trennung bewirken können. Die gewöhnlichen elektrischen Phänomene erklären wohl die Wirkung der Körper auf grösseren oder geringeren Abstand, ihre Anziehung vor der Vereinigung und das durch diese Vereinigung entstehende Feuer; aber sie geben uns über die Ursache der mit einer so grossen Kraft nach Vernichtung des entgegengesetzten elektrischen Zustandes fortdauernden Vereinigung der Körper keinen Aufschluss. Ist dies die Wirkung einer besonderen, den Atomen beiwohnenden Kraft, wie die elektrische Polarisation, oder ist dies eine Eigenschaft der Elektrizität, welche bei den gewöhnlichen Erscheinungen nicht wahrnehmbar ist? Versucht man, diese Frage zu entscheiden, so findet man, dass im ersteren Falle, wenn es nämlich die Folge der Wirkung einer fremden Kraft wäre, die Fortdauer der Verbindung nicht dem Einflusse der Elektrizität unterworfen sein dürfte, und dass in dem anderen Falle die Wiederherstellung der elektrischen Polarität selbst die stärkste chemische Verbindung aufheben müsste. Auch wissen wir, dass die Entladung der elektrischen Batterie die chemische Verwandtschaft übertrifft und die verbundenen Körper trennt, das heisst, dass sie die Kraft, wodurch die Atome nach der elektrochemischen Entladung verbunden blieben, überwindet oder vernichtet. Man kann z. B. vermittelst einer kleinen elektrischen Batterie von 8 oder 10 Paaren Zink- und Silber-Scheiben von der Grösse eines Thalers das Kali bei Gegenwart von Quecksilber zersetzen; dies zeigt, dass das, was wir Vereinigungs-Verwandtschaft, chemische Verwandtschaft nennen, eine notwendige und unveränderliche Beziehung mit den elektrochemischen Erscheinungen habe, obgleich wir sie nicht durch die bis jetzt bekannten Entladungs-Erscheinungen der durch Reibung erregten Elektrizität erklären können.

Die über die gegenseitigen elektrischen Beziehungen der Körper gemachten Versuche haben uns gezeigt, dass jene in zwei Klassen geteilt werden können: in elektropositive und in elektronegative. Die zur ersten Klasse gehörigen einfachen Körper, sowie ihre Oxyde nehmen immer positive Elektrizität an, wenn sie mit einfachen Körpern oder Oxyden der zweiten Klasse in Berührung kommen, und die Oxyde der ersten Klasse verhalten sich immer zu den Oxyden der zweiten, wie die Salzbasen zu den Säuren.

Man glaubte, die elektrische Reihe der brennbaren Körper sei von der ihrer Oxyde verschieden; aber, obgleich die verschiedenen Oxydationsstufen einiger Körper Ausnahmen zeigen, so stimmt doch die elektrische Ordnung der brennbaren Körper im allgemeinen mit der der Oxyde auf die Weise überein, dass die mit den stärksten Verwandtschaften begabten Oxydationsstufen der verschiedenen Radikale sich zu einander verhalten, wie die Radikale selbst.

Werden die Körper nach ihren elektrischen Dispositionen geordnet, so entsteht ein elektrochemisches System, welches nach meiner Meinung am besten von allen sich eignet, eine Idee von der Chemie zu geben. Ich werde weiter unten darauf zurückkommen.

Der Sauerstoff ist der elektronegative Körper. Da er niemals, in Beziehung auf irgend einen anderen, positiv ist, und da es, nach allen bis jetzt bekannten chemischen Erscheinungen, wahrscheinlich ist, dass kein Element unserer Erde elektronegativer sein kann, so legen wir ihm eine absolute Negativität bei. Auch ist er in dem elektrochemischen

Systeme der einzige Körper, dessen elektrische Beziehungen unveränderlich sind. Die anderen sind in dem Sinne veränderlich, dass ein Körper in Beziehung auf einen anderen negativ und in Beziehung auf einen dritten positiv sein kann; so sind z. B. der Schwefel und das Arsenik in Beziehung auf den Sauerstoff positiv und in Beziehung auf die Metalle negativ. Die Radikale der fixen Alkalien und der alkalischen Erden sind dagegen die elektropositivsten Körper; sie sind es aber in wenig verschiedenen Graden, und an dem positiven Ende der elektrischen Reihe ist kein Körper so elektropositiv, wie der Sauerstoff elektronegativ ist.

In der Meinung, es musse einen solchen Körper geben, vermuteten zwar einige Chemiker, es sei dies der Wasserstoff und es rührten die elektropositiven Eigenschaften der Körper immer von einem Anteile Wasserstoff her, den sie enthielten; aber diese Vermutung, welche sich auf keine andere Thatsache, als auf die grosse Sättigungs-Kapazität des Wasserstoffs stützt, hat niemals allgemeinen Beifall erhalten, und man braucht nur einen Blick auf die Eigenschaften des Wasserstoffs und der anderen elektropositiven Körper zu werfen, um sie unwahrscheinlich zu finden. Auch weiss man nun, dass sich der Wasserstoff mit dem Kalium verbinden zu können scheint, worin er das elektronegative Element wäre, und dass das Wasser in seinen Verbindungen mit den Salzbasen die Stelle der Säure spielt, weil bei Zersetzung von Kalkerde- oder Baryterde-Hydrat durch die Säule sich das Wasser am positiven Pole ansammelt, während die Erde zum negativen geht.

Wenn man die Körper nach dem Zunehmen ihrer positiven Eigenschaften ordnet, so findet man in der Mitte dieser Reihe Körper, deren spezifische elektrochemische Eigenschaften wenig ausgezeichnet sind, und die man ebenso gut in die eine wie in die andere elektrische Klasse setzen könnte. Diesen Körpern fehlen indessen nicht die elektrochemischen Eigenschaften; sie sind in Beziehung auf die ihnen vorhergehenden elektropositiv und in Beziehung auf die nach ihnen folgenden negativ.

Folgende ist ungefähr die Ordnung, in welcher die einfachen Körper hinsichtlich ihrer allgemeinen elektrochemischen Eigenschaften und derjenigen ihrer stärksten Oxyde auf einander folgen:

Sauerstoff
Schwefel
Stickstoff
Chlor
Jod
Fluor
Phosphor
Selen
Arsenik
Chrom
Molybdän
Wolfram
Bor
Kohlenstoff
Antimon
Tellur
Tantal
Titan
Kiesel
Osmium
Wasserstoff.

Gold
Iridium
Rhodium
Platin
Palladium
Quecksilber
Silber
Kupfer
Uran
Wismuth
Zinn
Blei
Cerium
Kobalt
Nickel
Eisen
Cadmium
Zink
Mangan
Zirconium
Aluminium
Yttrium
Beryllium
Magnesium
Calcium
Strontium
Baryum
Lithium
Natrium
Kalium.

Ich sagte, diese ist ungefähr ihre Ordnung. Bis jetzt hat man diese Materie so wenig untersucht, dass sich noch nichts ganz Gewisses hinsichtlich dieser relativen Ordnung bestimmen lässt, die wohl nicht mehr dieselbe bleiben möchte, wenn man alle auf diesen Gegenstand sich beziehenden Umstände besser kennen wird.

Es ist natürlich, sich vorzustellen, dass die elektrochemischen Eigenschaften der Körper sich unter einander verhalten würden,

wie ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff, und dass diese Reihe zu gleicher Zeit ihre Ordnung nach dieser Verwandtschaft anzeigen werde. Indessen verhält es sich nicht so; Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff sind sehr elektronegative Körper; gleichwohl reduzieren sie mehrere der elektropositiveren. Ausserdem steht die Verwandtschaft eines Körpers zum Sauerstoff nicht in einem unveränderlichen Verhaltnisse; sie verändert sich nach der Temperatur. Bei einem gewissen Hitzgrade reduziert das Kalium das Kohlenoxydgas, bei einem anderen Grade wird das Kali von der Kohle reduziert. Das Quecksilber oxydiert sich bei dem Kochpunkt, und bei einer höheren Temperatur hat es zum Sauerstoff keine Verwandtschaft mehr u. s. w. Ferner werden oft bei unseren Versuchen die Körper durch eine zusammengesetzte Verwandtschaft oxydiert oder reduziert, nach welcher man nicht ihre relative Verwandtschaft zum Sauerstoff beurteilen darf. Es ist also dieser Umstand, dass die gegenseitigen elektrischen Beziehungen der Körper nicht gleichen Schritt halten mit dem Grade ihrer relativen Verwandtschaft zum Sauerstoff, nicht dem elektrischen Systeme entgegen, obgleich er auf den ersten Anblick einen Widerspruch zu enthalten scheint; und weiter unten werde ich zu zeigen versuchen, wie man dieses Verhaltnis erklären kann.

Lange vorher, ehe man die elektrischen Beziehungen der brennbaren Körper ahnte, hatte man ihre Oxyde in Sauren und in Basen eingeteilt: die ersteren bilden die elektronegative Klasse und die zweiten die elektropositive, und diese Körper stehen unter sich in einer solchen Beziehung, dass oft eine schwache Säure einer stärkeren als Base dient, und dass eine schwache Base oft die Rolle einer Säure in Beziehung auf eine stärkere Base spielt.

Die aus einer Säure und einer Base zusammengesetzten Salze uben noch unter sich elektrische Reaktionen von zweierlei Art auf einander aus, nämlich sowohl zersetzende, wodurch sich die Elemente in anderen Verhältnissen mit einander verbinden, als auch verbindende, indem sich zwei Salze mit einander verbinden und ein Doppelsalz bilden, wobei alsdann das eine Salz eine elektronegative und das andere eine elektropositive Reaktion ausübt. Die erstere (die zersetzende) beruht auf den spezifischen elektrischen Reaktionen der einzelnen Elemente, die das Bestreben haben, sich vollkommener zu neutralisieren, die zweite (die verbindende) hängt im Gegenteil von der elektrischen Reaktion des ganzen zusammengesetzten Atoms ab, welches als Ganzes, mit Beibehaltung seiner Zusammensetzung besser neutralisiert zu werden strebt.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Ein neuer elektrischer Ofen. — Girod. (»Journal de l'Electrolyse« 1903, 163, 2.)

Einen neuen elektrischen Ofen hat Girod konstruiert und beschrieben. Derselbe soll in erster Linie für die Elektrometallurgie des Eisens dienen, muss jedoch die Probe auf seine Brauchbarkeit noch ablegen. Der Ofen besteht aus einem Graphittiegel A, der je nach Bedarf durch einen Tiegel aus feuerfestem Mauerwerk ersetzt werden kann und von aussen her erhitzt wird. Diese Erhitzung wird durch den Widerstand hervorgebracht, den ein den Tiegel A umgebendes Graphitgemenge B dem elektrischen Strom entgegensetzt. Die Zuführung des Stromes geschieht durch die Pole P_1, P_2, die sternförmig um den Tiegel herum angeordnet und durch Isolationsmasse von einander getrennt sind. Auch diese Pole konnen aus einem Graphitgemenge bestehen und dadurch gleichzeitig zur Erhitzung dienen. Der Ofen ist um eine horizontale Achse drehbar, die zugleich zur Stromzuleitung dient. Die Kabel, welche den Strom zuleiten, werden bei F befestigt und zur Ueberleitung derselben auf die Pole dienen die Metallschuhe C.

Der Strom soll den Tiegel A durch Widerstandserhitzung glühend machen und dadurch die im Innern desselben befindlichen Körper zum Schmelzen bringen. Um das Anlassen des Stromes zu erleichtern, werden zunächst die Pole P_1 und P_2 durch dünne eiserne Drähte verbunden, die entweder ebenfalls als Widerstände dienen oder so bemessen sein können, dass sie bei einem gewissen Betrag der Stromintensität durchschmelzen. Man kann dieses Durchschmelzen bei einer beliebigen Spannung, ob diese nun 20 oder 25 der 70 oder 80 Volt beträgt, erzielen.

Für gewisse metallurgische Prozesse soll der Tiegel eine mehr langliche Form haben. Trotzdem der Ofen noch nicht in Gebrauch genommen ist, versichert sein Erfinder, dass er sehr sparsam arbeitet, und insbesondere sollen sich seine

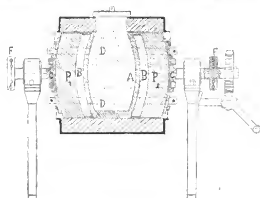


Fig. 194.

Elektroden nie abnützen, da sie mit einer reduzierenden Masse in Verbindung stehen. Ausser zu metallurgischen Operationen soll er sich auch besonders zur Herstellung von Glas mit Hilfe der Elektrizität eignen. N.—

Neue Anordnung des Harmet'schen elektrischen Ofens. (»Electrical World and Engineer«, 1903, 765).

Die bekannte von uns bereits beschriebene (siehe diese Zeitschrift 1903, No. 5, S. 125) Anordnung der Harmet'schen Oefen ist in jüngster Zeit etwas abgeändert worden, wie aus der an obiger Stelle befindlichen Beschreibung, sowie aus drei amerikanischen Patenten hervorgeht, die Harmet am 27. Oktober v. J. erteilt worden sind. Bei der früheren Anordnung standen die beiden ersten Oefen, der Schmelzofen und der Reduktionsofen übereinander, und der Schmelzofen hatte eine nach unten zu sich verjüngende Form. Die neue Anordnung unterscheidet sich hiervon dadurch, dass die beiden Oefen nebeneinander angeordnet sind, und zwar mit gleich hohen, durch eine Brücke verbundenen Gichtöffnungen. Die Form des Schmelzofens ist in der Weise abgeändert,

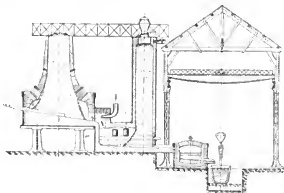


Fig. 195.

dass er einen Schachtofen darstellt, dessen Wände von oben gerechnet bis zum ersten Drittel vollkommen parallel laufen. An der Stelle, wo das erste Elektrodenpaar einmündet, beginnen sie sich erst allmählich, dann immer stärker von einander zu entfernen, bis sie zuletzt plötzlich und unvermittelt in den eigentlichen Schmelzraum übergehen, der einen Herd mit geneigter Sohle darstellt. Da, wo der innere Schachtraum die Form eines Kegels hat, münden ungefähr in der Mitte desselben die zweiten Elektroden ein. Die Sohle des Schmelzofens ist so angeordnet, dass das Schmelzgut von ihr aus direkt in den unteren Teil des Reduktionsofens gelangt, wo sich ihm die aus dem Schachte kommenden Beimengungen zugesellen. Diese Anordnung bedingt, dass die Sohle des Schmelzofens hoher steht als diejenige des Reduktionsofens. Am dritten Ofen endlich, am Raffinationsofen ist nichts geändert worden, ausser, dass Harmet nunmehr die Raffination

ebenfalls auf elektrischem Wege vorzunehmen sich anschickt. N.—

Die Vorgänge in der Cooper-Hewittlampe. — v. Recklinghausen. (Am. Inst. El Eng. n. »Ztschr. f. Elt.« Wien. 1903. 23. 84.)

Cooper-Hewitt hat den Vorgang der Leitung der Elektrizität durch Gase studiert und fand, dass man zwischen folgenden drei Widerständen zu unterscheiden hat. 1. Positiver Elektrodenwiderstand oder Anodenwiderstand. 2. Widerstand des Gases. 3. Negativer Elektrodenwiderstand oder Kathodenwiderstand. Der letzte ist der bedeutendste. Der Widerstand in gewöhnlichen Vakuumröhren, Geisslerröhren u. dgl. ist ausserordentlich hoch, was grösstenteils dem Kathodenwiderstand zuzuschreiben ist. Wenn wir eine Röhre von geringem Widerstand wünschen, müssen wir eine Kathode von geringem Widerstand verwenden. Nach der Definition von Cooper-Hewitt brauchen wir dazu eine Elektrode, die der Strom fortwährend zersetzt, zum Sieden bringt oder anderweitig ändert. Quecksilber eignet sich sehr gut zur Kathode. Es wird durch Berührung mit der Anode oder durch die Durchschlagsspannung zur Zersetzung gebracht. Der Vorgang der »Zersetzung« besteht hier aus Verdunsten, Kondensieren an den Wandungen und neuerlichem Verdampfen. Die Durchschlagsspannung bei Quecksilber ist 6000—30000 Volt, die normale Spannung, die zur Ueberwindung des Widerstandes notwendig ist, 5 Volt. Die allergeringste Stromunterbrechung hat sofort das Wiederanwachsen des Kathodenwiderstandes zur Folge. Auf dieser Eigenschaft beruht eben der Cooper-Hewitt-Unterbrecher. N.

Ueber Erzschmelzen mit Chlorbehandlung und Elektrolyse. J. Swinburne. (Electrical Review, Vol. 53, p. 121—122, 17. Juli 1903.)

Eine Arbeit mit obigem Titel wurde kürzlich vor der neugegründeten Faraday-Gesellschaft vorgetragen und darin die von Ashcroft und dem Verfasser selbst ausgearbeitete Methode für Bearbeitung von Sulfiderzen beschrieben. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, dass ein einfaches oder gemischtes Metallsulfid in geschmolzenem Zustande mit Chlor behandelt wird, wobei unter geeigneten Bedingungen Schwefel abgegeben wird, der kondensiert werden kann, während ein einfaches oder gemischtes Chlorid der ursprünglichen Metalle übrig bleibt. Dieser Chloridrückstand wird hierauf chemisch behandelt und alle seine metallischen Bestandteile schliesslich durch Zinn ersetzt, bis das schliesslich erhaltene Zinkchlorid durch Elektrolyse im geschmolzenen Zustande zersetzt werden kann, wobei die zum Aufschliessen einer neuen Erzmenge erforderliche Chlormenge abgegeben wird. Bei der Methode werden demgemäss alle Bestandteile des Minerals als Elemente gewonnen, ausgenommen Eisen und Mangan, welch letztere in der Farbe ihrer höchsten Oxyde erhalten werden. Ersteres lässt sich nach einem Verfahren bearbeiten, bei dem im Ofen seine Farbe entwickelt wird und es verkaufsfähig wird als Oxydfarbstoff oder sich zu wirklich reinem Eisen reduzieren lässt, wenn dafür ein geeigneter Markt vorhanden sein sollte. Das einzige erforderliche Reagens ist Zinkchlorid, Zink selbst oder Salzsäure, je nach den Versuchsbedingungen. Letztere nur in solcher Menge, dass ein kleiner chemischer und mechanischer Verlust kompensiert wird. A. G.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Eisenschwamm. — Charles Grange in Aiguebelle. — D. R. P. No. 139 097.

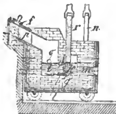


Fig. 196.

Der Ofen dient zum Schmelzen des in einem Schachtofen erzeugten Eisenschwammes. Der Schmelzraum ist durch eine Zwischenwand in zwei Kammern *i* und *k* geteilt, die durch eine Oeffnung *l* mit einander in Verbindung stehen. Durch diese Anordnung, nämlich durch die in bekannter Weise als Schlackenschütze dienende Zwischenwand, soll vermieden werden, dass die Schlacken mit der Kohlenelektrode *r* in Berührung kommen, weil sonst die Arbeitsleistung infolge der schlechten Leitungsfähigkeit der Schlacken verringert werden würde. Ferner wird verhindert, dass bei dem Abstechen des Metalles Luft zu dem reduzierten Eisenerz gelangt. Zu diesem Zwecke wird die Ausflussöffnung *m* für das Metall etwas oberhalb der Oberkante der Oeffnung *l*, welche die beiden Kammern mit einander verbindet, angeordnet, so dass diese Oeffnung *l* mit flüssigem Metall gefüllt bleibt, wenn man Metall ausfliessen lässt.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke, Aktiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin. — D. R. P. No. 139 170. (Zusatz zum Patente 123 832.)

Zwecks Herstellung gepasteter Elektroden werden durch Giessen, Pressen u. s. w. hergestellte Metallplatten oder -streifen, welche breite Zwischenräume zwischen den Rippen aufweisen, mit wirksamer Masse gefüllt,

getrocknet, sodann zu dünnen Platten mit dünnen und niedrigen Rippen ausgewalzt und darauf zu Elektroden zusammengesetzt.

Verfahren zur Verhütung des Reissens und Abrollens galvanoplastischer Niederschläge. — Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig-Sellershausen. — D. R. P. No. 139 372.

Das Reissen und Abrollen der Niederschläge auf Formen aus Wachs, Guttapercha o. dgl. lässt sich vermeiden, wenn man auf der Matrize am Rande der Prägung eine oder mehrere unterschnittene Vertiefungen herstellt. Werden diese unterschnittenen Flächen ebenfalls sorgfältig durch Graphit leitend gemacht, so lagert sich auf ihnen Metall zusammenhängend mit dem Niederschlage auf der Prägefläche der Matrize ab, und das auf der unterschnittenen Fläche befindliche Metall kann der durch Spannung im Niederschlage hervorgerufenen Neigung zum Abrollen nicht folgen, verhindert vielmehr das Abrollen des Niederschlags von der Bildfläche der Matrizen.

Der gleiche Zweck wird erreicht, wenn die graphitierte Bildfläche der Wachs- oder Guttaperchamatrizen mit einer metallischen, mit der Matrize sicher verbundenen Einfassung versehen wird. Die Wirkung dieser Anordnung ist die, dass der Niederschlag sich mit der metallischen Einfassung fest verbindet und genügend fest an ihr haftet, um der Spannung im Niederschlage auf der graphitierten Matrizenfläche zu widerstehen und somit das Abrollen und Reissen des Niederschlags zu verhindern.

Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mittelst Quecksilberkathode. — James Dick Gilmour in Glasgow. — D. R. P. No. 139 389.

Die Vorrichtung besteht aus zwei unter Freilassung eines Durchtrittsraumes in einander angeordneten Gefässen. Das äussere, das zur Auswaschung bezw. Zerlegung des gebildeten Amalgams dient, steht einerseits durch mit Flüssigkeitsverschlüssen oder Rückschlagventilen ausgestattete Rohre mit dem inneren, dem eigentlichen elektrolytischen Gefässe und andererseits mit einer Druckleitung in Verbindung, durch welche mittelst einer Pumpe stossweise die Waschflüssigkeit für das Amalgam in das äussere Gefäss ein und unter dem Boden des inneren Gefässes entlang durch das auszuwaschende Amalgam hindurchgedrückt wird, dabei zugleich eine Zirkulation des Quecksilbers zwischen den beiden Gefässen bewirkend.

Verfahren, galvanische Metallniederschläge auf Celluloidgegenständen fester haften zu machen. — Adolf Neubauer, Rudolf Grotte und Franz Kalous in Tachau, Böhmen. — D. R. P. No. 139 447.

Der in bekannter Weise zum Leitendmachen der Gegenstände dienenden Silbernitratlösung wird ein Lösungsmittel des Celluloids, z. B. Acceton, zugefügt, welches ein tieferes Eindringen der Silberlösung und dadurch ein besseres Haften des Niederschlags bewirkt.

ALLGEMEINES.

Ueber die Elektrochemie und ihre Zukunft in Italien schreibt Dr. A. Bolis-Mailand in der »Chemiker-Zeitung«: In wenigen Ländern ohne Steinkohle, in denen dementsprechend das Verbrennungsmaterial teurer ist als in anderen Staaten, haben die neuen Entdeckungen der Elektrotechnik, besonders die Anwendung der Elektrizität als Betriebskraft, eine so rasche Anwendung gefunden wie in Italien. Es ist zu beachten, dass die topographischen Verhältnisse Italiens (besonders in Norditalien) ausserordentlich günstig für elektrotechnische Unternehmungen sind, und zwar wegen des Reichtums an natürlichen Kraftquellen, wie Wasserfällen u. s. w. Kein Wunder daher, dass diese günstigen Naturverhältnisse und die berühmten Elektrotechniker, welche in der letzten Hälfte des vorigen Jahrhunderts in Italien erstanden, die italienische Elektrotechnik in einen Zustand versetzt haben, der tatsächlich als blühend zu bezeichnen ist, und welcher die besten Voraussetzungen für die Zukunft der »weissen Steinkohle« rechtfertigt.

Auch die Chemie hat die bedeutenden Fortschritte der Elektrotechnik in Italien sehr empfunden, und einem ihrer jüngsten Zweige, der Elektrochemie, lässt sich in Italien ein günstiges Schicksal voraussagen. Die erste elektrochemische Industrie, die in Italien begründet wurde, war die Acetylen- und Karbidindustrie, die erst im Jahre 1897 zu erscheinen begann und zur Zeit eine sehr wichtige geworden ist. Dies wird bestätigt durch folgende Ziffern: Im Jahre 1897 betrug die Produktion von Calciumkarbid nicht mehr als 5000 dz, 1900 dagegen 28 000 dz im Werte von 950 000 L. und im letzten Jahre 96 000 dz (2 880 000 L.). Obschon weniger entwickelt als die vorgenannte Industrie, macht die Fabrikation von elektrolytischer Soda, sowie von Aetzsoda und Chlorkalk auf elektrochemischem Wege gute Fortschritte und ist schon ziemlich entwickelt. In der Zeit von 1897 bis 1902 einschliesslich wurden 11 Aktiengesellschaften für elektrochemische Industrie begründet, welche ein Kapital von 32 200 000 L. darstellen. Wenn einige dieser Unternehmungen gescheitert sind, so sind die Gründe hierfür weitmehr in Administrationsfehlern als in Krisen der Industrie zu suchen.

Wie schon früher berichtet wurde, befinden sich die technisch-chemischen Studien in Italien, allgemein gesprochen, in keinen guten Verhältnissen, sodass man besonders auf Anregung der chemischen Gesellschaft in Mailand daran denkt, sie einer radikalen Reform zu unterziehen. Die elektrochemischen Studien haben dagegen in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte gemacht. Eine Schule der Elektrochemie (Direktor Prof. Dr. Miolati) besteht schon in Turin; eine ebensolche Schule, der der Name der neugeborenen Prinzessin Jolanda von Savoyen verliehen wurde, wurde in Mailand an der dortigen technischen Hochschule begründet. Zum Direktor derselben wurde Prof. Dr. G. Carrara ernannt.

Das vielumstrittene Problem der Schaffung einer organisch-chemischen Industrie in Italien wird sehr wahrscheinlich seine Lösung in den neueren Anwendungen der Elektrizität auf die organische Chemie, wie z. B. der elektrolytischen Reduktion der Nitroverbindungen, finden.

Die Platinausbeute Russlands, welche 95% der Welterzeugung liefert, soll, eingelangten Nachrichten zufolge, im Jahre 1902 nahezu 400 Pud ergeben haben. Da sich die russischen Grubenbesitzer mit der Affinierung

des Metalles nicht selbst beschäftigen, so wurde dieselbe ganz von ausländischen, hauptsächlich englischen Unternehmern durchgeführt, welche das Rohplatina um 6000 bis 7000 Rubel (in letzter Zeit um 9000 Rubel) pro Pud in Russland ankauften und das affinierte Platina um 16000 bis 17000 Rubel pro Pud verkauften. Der grosse Reingewinn der ausländischen Affinierungsanstalten hat im Berichtsjahre die Gründung einer Gesellschaft hervorgerufen, um in Russland selbst den Affinierungsprozess vorzunehmen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. Albert, Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1904. VIII. Jahrgang. Mit einer Beilage. Berlin W., Verlag von M. Krayn. Preis 4.— M.

Der Kalender ist dieses Jahr etwas später erschienen als früher, was darin seinen Grund hat, dass die diesmal ganz ausserordentlich eingehende Umarbeitung mehr Zeit in Anspruch nahm als vorauszusehen war. Wir entnehmen über die Gesichtspunkte, welche den Herausgeber leiteten, der Vorrede folgendes:

»Auch in diesem Jahre war es mein Bestreben, beiden Teilen gerecht zu werden: sowohl den wissenschaftlich arbeitenden Elektrochemikern, wie auch den Technikern. Einzig und allein dieses Bestreben hat mich geleitet, und es war mein Ziel, ein brauchbares Handbuch sowohl für das Laboratorium wie für die Technik zu schaffen. Die Rücksicht hierauf liess alles weitere zurücktreten, manchmal sogar meine eigene Ueberzeugung. So war mir, um nur ein Beispiel anzuführen, wohl bewusst, dass die Naumann'sche Tabelle der Wärmetönungen mit den Ergebnissen der modernen wissenschaftlichen Forschungen nicht mehr im Einklang steht; ich beliess sie aber trotzdem auch in der neuen Auflage, denn die gesamte chemische Technik rechnet ausschliesslich mit ihr und die in ihr enthaltenen Werte bilden nach wie vor die Grundlage aller technischen Kalkulationen. Für die Technik erfüllt sie im übrigen auch ihren Zweck, wenn sie auch vor der Wissenschaft nicht mehr standzuhalten vermag. Das Gleiche im umgekehrten Sinne ist der Fall mit einer Anzahl von Tabellen, die als Ergebnisse rein wissenschaftlicher Forschungen bezeichnet werden müssen und die in den Laboratorien vielfach benützt werden, wenn ihnen auch nicht der mindeste technische Wert zukommt. Hierher gehören z. B. viele Tabellen über Ionengrössen, deren Zahlen in Lösungen von so grosser Verdünnung bestimmt wurden, wie sie in der Praxis niemals vorkommen, und deren Zahlen zum Teil auch nur für diese weitgehenden Verdünnungen, sowie für Laboratoriumsverhältnisse Geltung haben. Durch diesen streng unparteiischen und vollkommen objektiven Standpunkt hoffe ich, dass es mir gelungen ist, beiden Teilen gerecht zu werden und ein Werk geschaffen zu haben, das sowohl im Laboratorium wie in der Technik seinen Zweck erfüllt.«

»Wie in den Vorjahren, so wurden auch in diesem Jahre alle Tabellen sorgfältig revidiert; veraltete wurden ausgemerzt und zahlreiche neue eingesetzt. Die Verbesserungen beziehen sich auf fast alle Kapitel, sogar auf den in den früheren Auflagen immer unverändert gebliebenen mathematischen Teil, der durch eine neue Logarithmentafel verbessert und um die Fundamentalgleichungen der Integral- und Differentialrechnung vermehrt wurde. Das Kapitel »Technische Elektrolyse« erfuhr eine bedeutende Erweiterung durch eine Zusammenstellung alles dessen, was bisher über die Erzeugung von Stahl auf elektrischem Wege bekannt ist. Trotzdem ich stets bemüht war, alles, was dem Werke einen lehrbuchartigen Charakter verleihen könnte, zu vermeiden, glaubte ich doch, aus praktischen Gründen eine kurze Beschreibung des Edison'schen wie des Jungner'schen Akkumulators geben zu müssen, da dieselben voraussichtlich in Bälde auf dem deutschen Markte erscheinen dürften und es somit wünschenswert sein könnte, sich über die wichtigsten auf sie bezüglichen Daten zu orientieren.«

Steinmetz, Charles Proteus, Theoretische Grundlagen der Starkstrom-Technik. Uebersetzt von J. Hefty, Ingenieur. Autorisierte deutsche Ausgabe. Mit 143 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1903. Preis M. 9,—, geb. M. 10,—.

Es ist erfreulich, dass in vorliegendem Werke Gelegenheit geboten ist, in einer vorzüglichen deutschen Uebersetzung eine Arbeit unseres deutschen Landsmannes Steinmetz kennen zu lernen, der schon seit Jahrzehnten in Amerika lebt und wirkt und dadurch besonders in neuerer Zeit den Fachgenossen seiner alten Heimat etwas entfremdet worden ist. Es existieren so viele amerikanische Werke, unter denen wir nur das von Parshall und Hobert über Ankerwickelungen hervorheben wollen, an denen Steinmetz in reger Mitarbeit beschäftigt war, und die in Deutschland vollkommen unbekannt sind. Wenn das vorliegende Werk demnach auch nur einen kleinen Teil von all dem bietet, was Steinmetz geleistet hat und zu geben imstande ist, so ist sein Wert deshalb ein nicht minder grosser. Gerade in Amerika hatte der Verfasser Gelegenheit, sich einen Ueberblick darüber zu verschaffen, welche von den Theorien über den Starkstrom die wirklich brauchbaren und grundlegenden sind, und er hat dieselben in Form eines kurzgefassten Lehrbuches hier niedergelegt. Die Darstellung ist eine ausserordentlich klare und sie beschränkt sich nur auf das Notwendige und Tatsächliche, das sie aber in vertiefter Form gibt. Die Uebersetzung ist vorzüglich gelungen, sodass sie dem Originale vollkommen gerecht wird. Es ist zu hoffen, dass diesem Werke des bekannten Elektrotechnikers bald noch weitere folgen mögen.

Leblanc, Dr. Max, ord. Prof. und Direktor des physikalisch-chemischen (elektrochemischen) Instituts der technischen Hochschule Karlsruhe. **Lehrbuch der Elektrochemie.** Dritte vermehrte Auflage. Mit 31 Figuren. Leipzig. Verlag von Oskar Leiner. 1903. Preis M. 6,—, geb. M. 7,—.

Wir haben bereits in früheren Besprechungen (siehe Jahrg. II, S. 215 und Jahrg. VII, S. 119) darauf hingewiesen, dass dieses Werk seinen Titel vollkommen mit Unrecht führt, und dass es weit davon entfernt ist, ein Lehrbuch der Elektrochemie zu sein, sondern dass man es präziser als ein Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie auf grund der Ionentheorie nennen könnte. Diese unsere Ansicht haben wir bereits früher ausführlich begründet und wir haben dem damals Gesagten heute nichts weiter hinzuzufügen. Wenn auch in der neuen Auflage der Versuch gemacht wurde, die

theoretischen Auseinandersetzungen durch Beispiele aus der Praxis zu beleben, so hat dies zur Komplettierung des Inhalts auch nicht im entferntesten ausreichenden Massstabe beigetragen, und das Werk bleibt nach wie vor ein rein theoretisches, dessen Inhalt dem umfassenden Titel nicht entspricht. Vielleicht verbindet sich der Verfasser für die Bearbeitung der nächsten Auflage mit einem Praktiker, der die Ausarbeitung des fehlenden praktischen Teils übernimmt, oder er entschliesst sich dazu, den Titel abzuändern.

GESCHÄFTLICHES.

Société anonyme des manufactures de câbles, accumulateurs et appareils électriques, Seneffe. Unter diesem Namen ist in Belgien eine Gesellschaft zur Herstellung von Kabeln, Akkumulatoren u. s. w. gegründet worden.

Zur Geschäftslage der Elektrizitäts-Industrie schreibt die »Frkf. Ztg.« folgendes: Von allen Seiten wird aus der Elektrizitäts-Industrie seit geraumer Zeit eine wesentliche Besserung hauptsächlich dahin berichtet, dass die Beschäftigung der Werke sich durchweg stark gehoben hat. Hierzu ist daran zu erinnern, dass auf die beispiellos kräftige Entwickelung, die unsere Elektrizitäts-Industrie während des Konjunktur-Aufschwungs genommen hat, in den Jahren 1900 bis 1902 ein heftiger Rückschlag gefolgt war, der für die Gesellschaften um so empfindlicher wurde, als sie ihre Leistungsfähigkeit durchweg auf dauernde Hochkonjunktur zugeschnitten hatten und nun sehen mussten, dass nicht nur die Preise ihrer Fabrikate und Ausführungen vielfach unter die Selbstkosten zurückgingen, sondern auch, dass selbst zu diesen reduzierten Preisen keine ausreichende Beschäftigung hereinzuholen war. Es entstand ein zügelloser Wettbewerb unter den Werken, dessen naturgemässe Folge ein weiterer Preisdruck war. Die Pflicht der Selbsterhaltung zwang schliesslich zu den bekannten Interessenvereinigungen: Schuckert mit Siemens & Halske, Union mit Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft. Dadurch wurde eine Verminderung des Wettbewerbs herbeigeführt. Kurz darauf begann aber auch die Besserung der Beschäftigung. Diese hing, obwohl ihre Anfänge zeitlich mit den gedachten Vereinigungen zusammenfallen, in Wirklichkeit mit ihnen absolut nicht zusammen, vielmehr ist sie in der Hauptsache als eine Folge der gebesserten Konjunktur in der Eisen-Industrie anzusehen. Denn die Eisen-Industrie ist es hauptsächlich, die gegenwärtig die elektrische Industrie alimentiert, wobei es sich grossenteils um die in der Periode des Konjunktur-Rückgangs zurückgehaltenen zahlreichen Bestellungen handelt, während die Errichtung städtischer Zentralstationen sowie die Umwandlung von Pferdebahnen oder die Anlage neuer elektrischer Bahnen dafür erst in zweiter Linie in Betracht kommen. So erklärt es sich auch, dass, abgesehen von einzelnen grossen ausländischen Aufträgen, die u. a. für Valparaiso und Mexiko bei den deutschen Elektrizitätswerken eingegangen sind, die heute vorliegenden Bestellungen sich weit mehr als früher aus kleineren Einzel-Aufträgen zusammensetzen. Der Eingang dieser Bestellungen hat sich etwa seit einem halben Jahre ganz regelmässig vollzogen, so dass die jetzige Zunahme der Auftragsmenge eine aufsteigende Kurve ähnlicher Art ergiebt, wie s. Zt. der Konjunktur-Rückgang eine abfallende gebracht hatte. Man wird wohl nicht fehlgreifen, wenn man annimmt, dass gegenwärtig in der deutschen Elektrizitäts-Industrie durchschnittlich um 25—30% mehr Aufträge vorliegen als zur gleichen Zeit des Vorjahres, welche letztere allerdings eine Periode tiefer Depression war. Bei manchen Werken ist das Auftragsplus sogar noch grösser, namentlich sollen die Siemens-Schuckertwerke sich durch einen besonders hohen Auftragsbestand auszeichnen. Dadurch sind im Augenblick die meisten Werke wieder annähernd bis zur Grenze ihrer Leistungsfähigkeit beschäftigt, und die vorliegenden Bestellungen stellen auch für geraume Zeit noch die volle Beschäftigung sicher. Die zeitweise stark reduzierte Arbeiterzahl hat sich fast überall wieder ansehnlich gehoben, und in manchen Betrieben werden jetzt wieder ungefähr ebenso viele Arbeiter beschäftigt, wie zur Zeit der Hochkonjunktur. Mit dem reichlicheren Zufluss der Aufträge hat auch der Wettbewerb der einzelnen Gesellschaften unter einander wieder mildere Formen angenommen. Nach dieser Richtung haben die persönlichen Zusammenkünfte gewirkt, welche seit einiger Zeit die Leiter der Elektrizitäts-Gesellschaften in periodischen Zwischenräumen regelmässig veranstalten. Wenn hierdurch bisher handgreifliche Erfolge auch nicht erzielt wurden, so wurden durch diese Zusammenkünfte doch die Leiter der Elektrizitäts-Gesellschaften einander persönlich näher gebracht, und die gegenseitige Aussprache erweist sich für die Werke als wertvoll. Namentlich wird diesen Zusammenkünften das Verschwinden der vorher wiederholt betätigten Konkurrenz von mehr chikanöser Art zugeschrieben, die zuweilen sogar bei wenig oder keiner Aussicht auf ein Geschäft sich trotzdem an dem Wettbewerb weiter beteiligte, obwohl damit nur noch die Bedingungen eines Abschlusses herabzudrücken und auf diese Weise für das kontrahierende Werk der Nutzen zu schmälern waren. Jedoch ist es bisher bei diesen persönlichen Besprechungen nicht gelungen, eine Erhöhung der Verkaufspreise durchzusetzen. Ueberhaupt bilden die noch immer unzulänglichen Preise den wunden Punkt in der Geschäftslage der Elektrizitäts-Industrie. Trotz der starken Zunahme der Beschäftigung haben sich die Verkaufspreise von dem niederen Stande, den sie zur Zeit der Tiefkonjunktur inne hatten, noch kaum erholen können, und alle Bemühungen, hierin eine Besserung zu erzielen, sind bisher erfolglos geblieben. Neuerdings ist davon die Rede, eine Preiskonvention zwischen den grossen Werken in die Wege zu leiten und auf diese Weise eine Hinaufsetzung der Preise zu versuchen. Einstweilen ist es aber bei der grossen Anregung geblieben, und es muss noch als sehr zweifelhaft angesehen werden, ob diese ein greifbares Resultat haben wird. Dem niedrigen Stand der Verkaufspreise ist es jedenfalls zuzuschreiben, dass die Elektrizitäts-Gesellschaften bisher aus ihrer gebesserten Beschäftigung keinen entsprechend gebesserten Nutzen ziehen können. Zwar ist gegen die letzten Jahre wohl durchweg eine Vermehrung des Fabrikations-Gewinns zu erwarten und eine weitere Besserung der Erträge dadurch, dass die General-Unkosten sich bei dem erhöhten Umsatz prozentuell niedriger stellen; es würde aber zweifellos zu Enttäuschungen führen, wenn man auf Grund der starken Beschäftigung der Werke auch nur annähernd solche Gewinne erwarten wollte, wie sie in den früheren Jahren erzielt worden sind. Noch jetzt werden seitens mancher Gesellschaften Aufträge hereingenommen, die

von vornherein Verlust in Aussicht stellen. Der soeben veröffentlichte Abschluss der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft hat gezeigt, dass die bestsituierten Gesellschaften angemessenen Nutzen zu erzielen vermögen, andere Unternehmungen aber sind zufrieden, wenn sich für sie zum Schlusse des Geschäftsjahrs die Deckung der Unkosten und Abschreibungen ergeben wird. Ueberdies lässt sich keineswegs voraussehen, wie lange der starke Zufluss an Aufträgen für unsere Elektrizitäts-Industrie noch anhalten wird. Da gegenwärtig die Eisen-Industrie die Haupt-Auftraggeberin für die Elektrizitätswerke ist, so bleibt abzuwarten, wie nachhaltig sich die Flutwelle von Aufträgen erweisen wird, mit der die Eisen-Industrie unsere Elektrizitätswerke überschüttet, und ob nicht, nachdem die während der Tiefkonjunktur von dieser Seite angesammelten und jetzt zur Vergebung gelangenden Aufträge ausgeführt sein werden, wieder Ebbe eintreten wird. Jedenfalls ist der Beschäftigungsgrad der Elektrizitätswerke gegenwärtig mehr oder weniger von der Lage der Eisen-Industrie abhängig, über welche die Urteile bekanntlich stark auseinandergehen. Immerhin wird man sagen dürfen, dass die deutsche Elektrizitäts-Industrie die kritische Periode der letzten Jahre jetzt einigermassen überwunden hat. Noch harren ihrer grosse Aufgaben, deren Erfüllung bei der bekannten grossen Leistungsfähigkeit unserer Werke hoffentlich mit der Zeit auch ihre Rentabilität wieder in angemessener Weise heben wird.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21 f. S. 17202. Verfahren zur Lichterzeugung mittels durch den elektrischen Strom zum Glühen gebrachter Dämpfe. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21 b. H. 28148. Verfahren zum Formieren von Elektroden für regenerierbare Primärelemente bezw. Sammler. Dr. Konrad Haack, Berlin.

Kl. 21 b. S. 17375. Quecksilberkontaktvorrichtung für galvanische Elemente mit rotierenden Elektroden. Edmund W. Suse, Hamburg.

Kl. 12 b. M. 22303. Vorrichtung zum Entwässern feuchter Stoffe durch gleichzeitige Anwendung von Elektroosmose und Pressung. Möller & Pfeifer, Berlin.

Kl. 21 b. E. 7666. Positive Polelektrode für elektrische Sammler mit alkalischem Elektrolyten und mit in durchbrochenen Metallbehältern eingeschlossener, aus Nickelhydroxyd bestehender wirksamer Masse. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park.

Kl. 21 h. G. 16492. Elektrische Heizvorrichtung, Fabrik für elektrische Heizung, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 42 i. B. 32719. Elektrisches Widerstandsthermometer für Gefässe mit Rührwerk und dergl. Hans Büchler, Zürich.

Kl. 21 f. M. 21631. Einrichtung zur elektrischen Beleuchtung mittels mit Gas oder Dampf gefüllter Röhren. Moore Electrical Company, New-York.

Kl. 21 f. S. 14751. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrisches Licht. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 h. S. 18124. Verfahren zur Behandlung von Erzen, Metallen und dergl. im elektrischen Ofen. Dr. Walter v. Seemen.

Kl. 40 a. A. 9219. Verfahren zur Chlorierung von Schwefelmetallen auf nassem Wege. Allgemeine Elektro-Metallurgische Gesellschaft m. b. H. Papenburg a. d. Ems.

Kl. 40 a. B. 34653. Verfahren der Gewinnung von Titan aus seinen Sauerstoffverbindungen auf elektrolytischem Wege. Dr. Wilhelm Borchers und Wilhelm Huppertz, Aachen.

Kl. 10 c. F. 16976. Verfahren und Vorrichtung zur Entwässerung von Torf durch gleichzeitige Anwendung von Elektroosmose und Druck. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Kl. 40 a. E. 9195. Verfahren der elektrolytischen Darstellung von Erdalkalimetallen, namentlich von Calcium auf feuerflüssigem Wege in kompakter, insbesondere Stangenform. Elektrotechnische Werke G. m. b. H., Berlin.

Kl. 48 a. C. 11323. Vorrichtung zum Anlegen der Abstandshalter zwischen Anode und Kathode bei dem galvanischen Plattieren von Blechen; Zus. z. Pat. 144548. »Columbus« Elektrizitätsges. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 12 i. T. 7896. Elektrischer Schmelzofen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff. Edward Randolph Taylor, Penn-Jan. New-York, V. St. A.

Kl. 21 e. N. 6642. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Barker North, Manningham b. Bradford, Engl.

Erteilungen.

Kl. 21 e. 147792. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Friedrich Lux, Heidelberg.

Kl. 48 a. 147937. Voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlagsgewichtes in elektrolytischen Bädern. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig.

Kl. 12 l. 148044. Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam. Poul la Cour, Askop b. Vejen, Jütl.

Kl. 21 e. 147980. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Friedrich Lux, Heidelberg.

Kl. 12 q. 148054. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Aminen der Fettreihe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Kl. 21 e. 148459. Elektrolytischer Elektrizitätszähler. Barker North, Manningham b. Bradford, Engl.

Kl. 21 h. 148541. Elektrischer Ofen zum Erhitzen von Gasen. Dr. Albert Petersson, Alby, Schweden.

Kl. 40 a. 148439. Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von Zink in elektrischen Strahlungsöfen. Dr. Gustav de Laval, Stockholm.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 b. 210639. Vorrichtung an elektrischen Taschenbatterien und Trockenelementen zum selbsttätigen Anfeuchten des Elektrolytträgers mittels eines nach aussen ragenden Saugers o. dgl. Max Schäfer, Schöneberg b. Berlin.

Kl. 21 h. 210377. Regelbarer elektrischer Heizkörper mit in eine kleinstückige Widerstandmasse eingetauchter Elektrode. Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege Becker & Co., G. m. b. H., Berlin.

Kl. 40 a. 211916. Vorrichtung zum Abstreifen der Wasserstoffblasen von den Kathoden in elektrolytischen Bädern. Siemens & Halske, Akt.-Ges. Berlin.

Kl. 21 g. 212919. Flüssigkeitsstromunterbrecher, bei dem die Unterbrechungen durch von aussen der einen Elektrode zugeführten Stoffe erfolgt. Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy, Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. Heft 11. Februar 1904.

NEUE ELEKTROANALYTISCHE BEHELFE.

Von *Dr. Heinrich Paweck.*

I.

Eine Rotations-Elektrode.

Es ist in letzter Zeit von F. Foerster-Dresden[1]) darauf hingewiesen worden, bei der Durchführung elektroanalytischer Methoden unter anderem mehr als bisher auch den Umstand zu berücksichtigen, nur solche zu benützen, welche eine gleichförmige Stromdichtenverteilung zulassen. Dieser Bedingung entspricht vollkommen die Drahtnetzelektrode, deren Einführung in die Praxis zum allgemeinen Gebrauche für die jeweiligen elektroanalytischen Metallfällungen, namentlich in den Fabriks- und Hüttenlaboratorien bereits im Jahre 1898 von mir in Vorschlag gebracht wurde[2]). Ein Jahr später ist dann von Cl. Winkler dieselbe Idee aufs neue ausgesprochen worden[3]), worüber sich eine Polemik zwischen Cl. Winkler, Küster und mir entspann[4]). Die Drahtnetzelektrode fand früher nur in speziellen, wenigen, nicht analytischen Fällen Anwendung, z. B. durch Elbs bei der präparativen Darstellung von Jodoform (Platindrahtnetz als Anode, Nickeldrahtnetz als Kathode)[5]); G. Krüss verwendete bei seiner elektrolytischen Trennungsmethode seltener Erden, wobei diese als Hydroxyde ausfielen, eine Kupferdrahtnetzkathode[6]). Zur selben Zeit meiner ersten Publikation über die Drahtnetzelektrode, veröffentlichte H. Specketer seine Arbeit über eine quantitative elektrolytische Trennungsmethode der Halogene Cl, Br, J; die Fällung derselben als AgCl, AgBr, AgJ geschah in diesem besonderen Falle auf Silberdrahtnetzanoden[7]). Auch in der elektrochemischen Grossindustrie bediente man sich der Drahtnetzelektrodenform, z. B. bei der Gewinnung von Aetzalkali und Chlor. Das Gebiet der elektroanalytischen Metallfällung brachte aber bloss die in allen diesbezüglichen Spezialwerken (Classen, Neumann etc.) abgebildeten, allbekannten üblichen Elektrodenformen in Anwendung, bis in dem neuen Vorschlage der allgemeinen Anwendung der Drahtnetzelektrode

[1]) Zts. f. Elch. 1903, p. 764.

[2]) Bericht über den III. int. Kongress f. angew. Chem. Wien 1899, I. B., p. 202; Chem. Z. 1898, p. 646; Oest. B. u. H. Z. 1898, p. 570; Zts. f. Elch. 1898, p. 221.

[3]) D. Chem. Ges., Ber. 1898, p. 2192.

[4]) Chem. Z. 1900, p. 855; Ch. Z. 1900, p. 985 und 986; Oest. Z. f. B. u. H. 1902, p. 150.

[5]) Zts. f. Elch. 1897, p. 113.

[6]) Zts. f. anorg. Chem. 1893, p. 60.

[7]) Dissertation, Universität Göttingen 1898. Zts. f. Elch. 1898, p. 539.

als Kathode für die elektroanalytische Metallfällung ein weiterer Fortschritt verzeichnet werden konnte. Zu vermerken ist, dass öfter in der neueren Litteratur blos Cl. Winkler's späterer Vorschlag bedeutungsvoll angeführt erscheint[5]), während z. B. in dem Handbuche der Elektrochemie 1903 von Prof. Dr. F. B. Ahrens die Sachlage richtig angegeben ist (siehe auch Dr. B. Neumann, Chem. Z. 1900, **24**. p. 455). Während die elektroanalytische Zinkbestimmung praktisch in Hüttenlaboratorien keinen Eingang gefunden hatte, wird dieselbe nunmehr nach dem Berichte H. Nissenson's und H. Danneel's in dem Stolberger Werke mit Zuhülfenahme meiner seinerzeit angegebenen Methode, der Anwendung einer Amalgamier-Messingdrahtnetzkathode und Wägung des Zinks als Amalgam, mit Erfolg betrieben.

Ausser der gleichmässigen Stromdichtenverteilung trägt in vielen Fällen die Durchrührung des Elektrolyten zur bedeutend günstigeren Metallabscheidung bei, oft ist sie geradezu geboten und ausschlaggebend[6]).



Fig. 197.



Fig. 198.

Obwohl die alten Formen meiner Netzkathoden, wie aus den beigegebenen Abbildungen, Fig. 197 und Fig. 198 ersichtlich, ebenso wie die bekannten Platinscheibenelektroden die Anwendung eines Rotations-

[5]) Siehe z. B. im jüngst erschienenen Lehrbuch d. analyt. Chemie von Prof. Dr. H. Kiliani, 1903, p. 20.

[6]) Z. B. bei der Wismut-Bestimmung nach K. Wimmenauer, Dissertation, Darmstadt 1900.

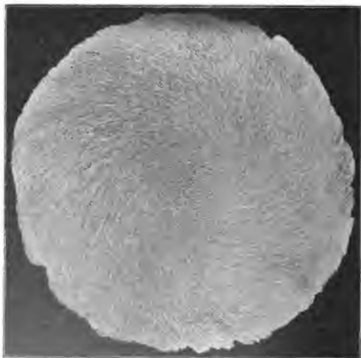


Fig. 199.

apparates zulassen, ist hierbei doch nur eine mässige Durchrührung der Flüssigkeit erzielbar, indem bei der horizontalen Elektrodenanordnung nur die angrenzende Flüssigkeitsschichte, keineswegs aber das ganze Flüssigkeitsquantum zwischen beiden Elektroden die erforderliche Durchrührung erfährt. Versuche, die ich hierüber im elektrochemischen Laboratorium des Herrn Generaldirektors Dr. C. Kellner vor einigen Jahren mit Zuhülfenahme des unten beschriebenen Rotationsapparates anstellte, ergaben manche charakteristische Kathodenbilder. Als Anode diente stets ein Platinnetz, als Kathode eine Zinkscheibe und war die Apparatur so eingerichtet, dass sowohl Anode wie Kathode, allein oder beide zusammen, im gleichen oder entgegengesetzten Sinne zu einander mit gleicher oder verschiedener Tourenzahl (50 bis 100 pro Minute), gedreht werden konnten. Des Interesses halber sei eines dieser Bilder (Fig. 199) vorgeführt, das den Kathodenniederschlag bei der Elektrolyse einer Chlorzinklauge und der horizontalen Anordnung der Elektroden (unten die Kathode, parallel darüber die Anode) darstellt.

Aus diesem Bild ist ersichtlich, dass über den Mittelpunkt der Kathode sich keine Lösung hinwegschiebt und um denselben der Elektrolyt schlierenförmig in verschiedener Dichte über die Kathodenfläche streicht, an welcher die Gasentwicklung eine kaum nennenswerte war.

Cowper-Coles liess sich ein Verfahren patentieren (D. R. P. 124908, 1901), nach welchem die zum Aufnehmen des Niederschlages dienende Kathode während der Niederschlagsbildung mit so grosser Geschwindigkeit (z. B. 1750 Touren pro Minute) in Drehung versetzt wird, dass infolge der zwischen dem niedergeschlagenen Metall und dem Elektrolyten entstehende Reibung ein besonderes Glätten oder Polieren des Niederschlages überflüssig gemacht wird. Gleichzeitig ist damit auch ermöglicht, eine erheblich grössere Stromdichte, als seither anzuwenden thunlich war, zu benutzen, z. B. 20 Amp. pro qdm.

Bei der Ausarbeitung meines Verfahrens zur elektrolytischen Zinkabscheidung, hauptsächlich zur Verzinkung von Eisengegenständen (Oest. Patent 12579, 1903) habe ich unter anderem auch Versuche gemacht, die Eisenverzinkung mit bisher noch nie angewendeten Stromdichten durchzuführen. Es wurden Zinkplatten um eine gemeinsame Axe speichenartig gruppiert, vertikal in das Bad eingesetzt und in schnelle Rotation versetzt, wobei die Anodenplatten an der nun eingehängten zu verzinkenden Eisenplatte sich knapp in rascher Aufeinanderfolge vorüber bewegten.

Es wird durch diese Anordnung eine intensive Mischung des Elektrolyten sowie eine abwechselnde Stärkung und Schwächung des Stromes bewirkt und wurden dabei Stromdichten je nach der Umdrehungsgeschwindigkeit der Anoden von 10 bis 15 Amp. pro qdm erzielt. Der Zinkniederschlag war fein krystallinisch silberglänzend, ohne Schwammansatz. Seither gelang es mir durch besondere Wahl des Elektrolyten dieselbe Stromdichte auch ohne Badbewegung zu erzielen, wobei das Zink homogen, ohne Schwamm, metallisch ausfällt; über diesen speziellen Fall wird nach Abschluss der Patentangelegenheit berichtet werden.

F. A. Gooch und H. E. Medway[10]) benützen zur Erzielung desselben hohen Effektes grosser Stromdichten in der Elektroanalyse einen Platintiegel, in dessen obere Oeffnung ein festsitzender Gummistopfen eingesetzt wird, durch dessen Durchbohrung die Welle des Elektromotors ragt. Wird der Tiegel als Kathode in rasche Rotation (600—800 Umdrehungen) versetzt, so können z. B. 0,25 g Cu in 15 Minuten bei einer Stromdichte von 13,3 Amp. pro qdm aus schwefelsaurer Lösung gefällt werden.

F. M. Perkin (Chem. News 88, p. 102, 1903, Elektrolytic apparatus, sowie diese Zschft. 1903, p. 202) benützt für elektroanalytische Zwecke Kathoden von cylinderförmiger Platingaze und lässt sie um eine vertikale Axe rotieren. Diese Anordnung ist jedoch nicht so günstig, um eine totale Durchmischung des Elektrolyten zu erreichen; denn der vertikal stehende Cylinder wird bei seiner Drehung die Flüssigkeitsschichte an der Anode nicht veranlassen, sich innig mit dem gesamten Elektrolytquantum stets zu mischen.

Ich habe nun schon vor einem Jahre versucht, auch die Netzelektrode in eine solche Form zu bringen, dass die vollständige Durchrührung des Elektrolyten und die rasche Rotation derart vollführt werden kann, dass mit hoher Stromdichte eine schöne Metallabscheidung erfolgt.

Die neue Elektrodenform ist aus der perspektivischen Abbildung Fig. 200 zu ersehen. Ein kreisförmig geschnittenes Stück Plattindrahtgewebe, Drahtstärke 0,3 mm, ist mit einem 1 mm starken Platindraht eingefasst und verlötet. An zwei gegenüberliegenden Punkten der

[10]) Zts. f. anorg. Chem. 35, p. 414.

Netzeinfassung ist ein 1 mm Platindraht zur Verstärkung angelötet (in der Zeichnung nicht sichtbar) und bildet über den Durchmesser von 6 cm des Netzes hinaus verlängert (Gesamtlänge 12 cm) gleichzeitig den



Fig. 200.

Stromzuführungsdraht, mit welchem die Elektrode an die Axe des Rotationsapparates angeklemmt werden kann. Das Gewicht der Elektrode beträgt ca. 13 g, die Oberfläche ca. 7 qcm.

Bei Ausführung der Elektroanalyse benützt man ein Becherglas, an dessen Innenwand ein Platinblech oder -Netz angeschmiegt wird, und stellt dann den Rotationsapparat so, dass die daran befestigte Rotationselektrode, ins Becherglas eingesenkt, dessen Wandungen nicht streift.

Die Bewegung der Elektrode erfolgt hier nicht wie beim Cylinder parallel zur Anodenfläche, sondern die ganze Flüssigkeitsschichte zwischen der Anode und der Drehungsaxe des Netzes wird stets verschoben. Eine gleich schnelle Mitbewegung der ganzen Zellenflüssigkeit mit dem rotierenden Netze ist grösstenteils dadurch vermieden, dass eben die Kathode als Netz durchbrochen ist und bei der Vorwärtsbewegung der Flüssigkeit, diese zum Teil durch die Maschen in der Schnelligkeit der Bewegung zurückbleibt.

Die Wirkungsweise dieser Netzkathode ist klar und sind damit jene Effekte erzielbar, welche oben angedeutet wurden, sodass mit dieser einfachen Elektrodenform dem Elektroanalytiker bei seinen täglichen praktischen Arbeiten ein weiterer angenehmer Behelf gegeben sein dürfte.

Dass man bisher, namentlich in der Praxis, nicht gerne mit Rotationsapparaten arbeitete, dürfte hauptsächlich darin seinen Grund haben, dass dieselben für den täglichen Gebrauch nicht einfach oder handlich genug erschienen, unbequeme Manipulationen erforderten oder andere Nachteile zeigten und einer vermeintlichen Komplikation der aufgestellten Elektrolysenapparatur lieber auswich.

Es sei daher in folgendem ein Rotationsapparat beschrieben, den ich seit Jahren für Elektrolysenzwecke benütze und der für die erfolgreiche Einführung der eben beschriebenen Rotations-Drahtnetzelektrode sich recht vorteilhaft erweisen dürfte.

II.

Ein Rotationsapparat.

Bei meinen seinerzeitigen elektroanalytischen Arbeiten an der K. K. Bergakademie in Leoben im Jahre 1898 wollte ich den Apparat von v. Klobukow[11]) in Anwendung bringen. Allein die Schmierung der Lager mit Oleonaphtha, welches die bessere Ueberleitung des Stromes von der Axe zu den Lagern nicht hindern soll, behagte mir nicht und suchte ich den Apparat so einzurichten, dass die Stromzuführung zur Elektrode direkt erfolgen konnte. Es besitzt von dieser Zeit her die chemische Lehrkanzel des Herrn Prof. Schöffel obengenannter Hochschule

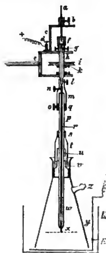


Fig. 201.

einen solchen umgeänderten Apparat, dessen Einfachheit mich damals von einer Veröffentlichung abhielt, dessen Einrichtung

[11]) Beilage zum Kalender für Elektrochemiker von Dr. A. Neuburger, 1897, p. 111.

heute mitzuteilen, für die bequemere Benützung der Rotationselektrode vielleicht von Wert ist.

In einer massiven Gabel aus Messing, der Stiel aus einem Gusseisenstab, siehe Fig. 201, ist eine eiserne, auswechselbare, drehbare Axe eingesetzt, auf deren oberes Ende mittelst Schrauben g ein eisernes Näpfchen f befestigt und das mit Quecksilber nahe zur Hälfte gefüllt wird. In dasselbe ragt frei ein Kupferdraht, welcher mittelst der Klemmschraube b von einem auf der Gabel angebrachten messingenen Träger c festgehalten wird. An das untere Ende der Axe h wird ein Elektrodenhalterstück aus Messing, Fig. 202, mittelst der



Fig. 202.

Schraube 1 fix angesteckt, in die Nute 3 das Drahtende der Rotationselektrode gelegt und dieses durch die Schraube 2 festgeklemmt.

Auf diese einfache Art wird der dem Apparat bei der Klemmschraube d zugeführte Strom ungeschwächt zur Elektrode geleitet, jede Schmierung ist vermieden, die auswechselbare Axe lässt das Aufsetzen verschiedener Schnurscheiben i zu, die mittelst eines Ansatzstückes und der Schraube k an der Axe befestigt werden können, und der ganze Apparat kann mittelst des eisernen Gabelstückes an jedem Stativ angebracht werden. Eventuell ist es bei einem längeren Arbeitstische praktisch, längs desselben eine Führungsstange anstelle von Stativen anzubringen, sodass der Apparat oder mehrere derselben zu den einzelnen Arbeitsplätzen längs der Führungsstange verschoben und dort an derselben dann wieder festgeschraubt werden[12]).

Es sei hervorgehoben, dass seit der ersten Anwendung dieses Apparates in Leoben inzwischen eine Publikation von W. Löb[13]) erschienen ist, welche einen Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschluss zum Gegenstande hat. Die Vorrichtung ist aus Glas, die Befestigung der Elektrode eine dem Zweck entsprechend andere und umständlichere, hingegen ist das Prinzip der Stromzuführung mit einem Quecksilbernäpfchen daselbst gekennzeichnet. Die Ausführung aus Glas dürfte jedoch für Fabriklaboratorien nicht empfehlenswert sein, sodass es vielleicht erwünscht gewesen sein dürfte, meinen einfachen Arbeitsapparat für elektroanalytische Zwecke, namentlich für die Benutzung der Rotationselektrode, kennen zu lernen.

Eine weitere Vervollständigung des Rotationsapparates betrifft eine Einrichtung für solche Fälle, wo an der Anode Gase auftreten, die in den Abzug geleitet werden sollen, wie Chlor, oder dass zum Zwecke von Gasanalysen mit gasdichtem Verschluss gearbeitet werden muss.

Auch diese Einrichtung möge kurz besprochen werden, wie ich sie vor Jahren im elektrochemischen Laboratorium des Herrn Generaldirektors Dr. C. Kellner in Anwendung brachte; in der Publikation von B. Neumann[14]) späteren Datums liegt das Prinzip des damals angewendeten Gasverschlusses bereits vor. Vielleicht ist es manchem angenehm, meine damalige Einrichtung zum Gebrauche für ähnliche Zwecke zu erfahren.

Um z. B. Anodengas während der Elektrolyse absaugen zu können, wird, wie Fig. 201 zeigt, an das untere Ende der Axe des Rotationsapparates ein längeres Elektrodenhalterstück mittelst der Schraube l befestigt und in dasselbe das Glasrohr p eingeschoben, über welches bei q ein Kautschukstück geschoben ist, sodass das Glasrohr mit der Schraube o leicht festgehalten werden kann. Das Glasrohr trägt, unten geschlossen, mittelst des eingeschmolzenen Platinstiftes die Platinanode (Netz). Die Stromführung von der Axe weg besorgt der bei n eingeklemmte Kupferdraht, innerhalb des Glasrohres der in das Quecksilber taucht, welches in die Glasröhre bis zu geringer Höhe gefüllt wird. Die Glasröhre wird durch den offenen langen Hals des eingeschliffenen hohlen Stöpsels einer Saugflasche, deren Boden abgesprengt ist, geführt. Der Stöpsel sitzt tiefer im Flaschenhals, sodass er aussen mit einer Absperrflüssigkeit, z. B. Quecksilber, bedeckt werden kann, in welches

[12]) Der Rotationsapparat wird von der Firma W. J. Rohrbeck's Nachfolger in Wien I, Kärntnerstrasse 59, seit einiger Zeit in tadelloser Ausführung zugleich mit einem auf dem Gabelstiel angebrachten kleinen Elektromotor geliefert, ebenso können von derselben meine Netzelektroden bezogen werden.

[13]) Zts. f. Elch. 1900, p. 117; ebenda p. 386.

[14]) Zts. f. Elch., p. 359; ebenda p. 455.

eine an dem Glasrohre bei s mittelst eines Kautschukstückes befestigte kleine Glasglocke taucht. Der Rand der Saugflasche reicht nahezu bis zu der am Boden des Elektrolysiergefässes befindlichen Kathode, deren Stromableitungsstreifen neben der Saugflasche aus dem Elektrolyten herausragt. Die Elektrode kann so rotiert, das sich entwickelnde Gas bei z abgesaugt werden, der Strom fliesst ungeschwächt von der Rotationsaxe durch den Kupferdraht, durch das Quecksilber zur Elektrode. Statt dass man das Glasrohr unten zuschmilzt, kann man es durch einen Kautschukstöpsel verschliessen und durch dessen Bohrung den Elektrodenstift hindurchführen. Es wurde auch die Anordnung getroffen, dass das Elektrolytengefäss mit der Kathode gedreht werden konnte.



Fig. 203.

Für den vollständigen Gasabschluss dient die in der Fig. 203 dargestellte Einrichtung, welche ohne weiteres verständlich ist. Beide Vorrichtungen dienten für elektrometallurgische Versuche.

GRAPHIT-ELEKTRODEN BEI ELEKTROMETALLURGISCHEN VERFAHREN.

Von *C. L. Collins*[1]).

Das Grundprinzip bei den meisten elektrometallurgischen Verfahren besteht in der Reduktion des Oxyds des betreffenden Materials durch Kohle bei hoher Temperatur. Das Vorhandensein von Kohle und deren Verbrauch ist darum Hauptbedingung; wenn man aber Kohle auch als Elektrodenmaterial verwendet, so liegt dies mehr an den Bedingungen, mit denen man zu rechnen hat, als an freier Wahl. Wenn Kohle auch ein guter Leiter und bei den hohen Temperaturen, bei welchen man arbeitet, unschmelzbar ist, so stellt sie darum doch keineswegs ein ideales Material dar, vielmehr ist ihr schneller Verbrauch beim Oxydationsprozess in vielen Fällen ein ernstlicher Uebelstand, dem kaum abgeholfen werden kann.

Wenn also Kohle auch sowohl zur Reduktion als auch zur Verwendung als Elektrodenmaterial erforderlich ist, so folgt daraus doch durchaus nicht, dass der zur Reduktion des Oxydes notwendige Kohlenstoff durch Konsumtion der Elektrode geliefert werden muss, da bei so gut wie allen Verfahren die Konsumtion der Elektrode, ihre Verbrennung und Oxydation, auf ein Minimum reduziert werden kann, wenn man nur die Bedingungen des Verfahrens und die Natur des Materials in geeigneter Weise berücksichtigt.

Alle Formen des Kohlenstoffes sind oxydierbar; doch variiert die Oxydationstemperatur der einzelnen Modifikationen in den weitesten Grenzen. So wird amorphe Kohle beim Erhitzen in Sauerstoff zwischen 370° und 385° verzehrt, während künstlicher, im elektrischen Ofen fabrizierter Graphit etwa bei 660°[2]) brennt. Daher ist die Wahl zwischen zwei Kohlenstoffmodifikationen von gänzlich verschiedener Oxydationstemperatur nicht schwer und hat die praktische Verwertung dieses Umstandes allerhöchste Bedeutung für die uns beschäftigende Frage. Die verschiedenen Formen des Kohlenstoffes liefern, kurz gesagt, fast ebenso viele Möglichkeiten für das, was man »selektive« Oxydation nennen könnte, wie Elemente von gänzlich verschiedenem Charakter.

[1]) Die Elektrodenfrage in ihrer Beziehung zur Technik ist bisher in den elektrochemischen Veröffentlichungen zu wenig gewürdigt worden. Wir beginnen daher mit dieser Arbeit, welcher ein freundlichst zur Verfügung gestellter Separatabzug eines seitens des Verfassers vor der Am. Chem. Soc. bereits früher gehaltenen Vortrags zu Grunde liegt, eine Serie von Aufsätzen über diese Frage. Die Aufsätze werden in zwangloser Reihenfolge erscheinen und durchweg nur Ergebnisse aus der Praxis zum Gegenstande haben und zwar wird in denselben versucht werden, sowohl die ausländischen wie die inländischen Verhältnisse ausführlich zu erörtern.

[2]) »Recherches sur les differentes Variétés de Carbone«. Le Four Electrique, H. Moissan.

Wenn man z. B. die Mischung eines Oxydes und irgend einer amorphen Kohlenform, die beide in körnigem oder pulverförmigem Zustande sind, erhitzt, so findet bei einer gewissen, wohl definierten Temperatur Oxydation statt und wird die Kohle verzehrt. In einer Mischung desselben Oxydes mit Graphit tritt dieselbe Wirkung ein, jedoch bei höherer Temperatur, während die Konsumtionsgeschwindigkeit des Graphits bei dieser höheren Temperatur so ziemlich dieselbe ist wie die der oben besprochenen amorphen Kohle. Wenn jedoch beide in gleichen Mengen, gründlich gemengt, in der Mischung vorhanden sind, so bilden sich neue Verhältnisse heraus. Sauerstoff zeigt den beiden Kohlenformen gegenüber eine entschiedene Vorliebe für die amorphe Kohle, im Gegensatz zu dem schwerer oxydierbaren Graphit. Selbst bei weit höherer Temperatur, als für die Reduktion des Oxyds bei ausschliesslicher Anwesenheit von Graphit erforderlich wäre, zeigt sich diese Vorliebe noch klar in der grösseren Konsumptionsgeschwindigkeit der amorphen Kohle.

Diese Ueberlegung kann man auf die Bedingungen ausdehnen, die für die Elektroden bei praktischen elektrometallurgischen Arbeiten massgebend sind. So können wir ganz wie bei einer Mischung wie die obenerwähnte, wo zwei Kohlenformen vorhanden sind, die Elektrode als die eine Form ansehen, während die andere durch die zu Reduktionszwecken zum Oxyd zugefügte gekörnte oder pulverförmige Kohle dargestellt wird. Dies ist wirklich der Fall an der Oberfläche der Elektrode, wo diese in Kontakt ist mit dem Oxyd oder der Mischung, und da gerade an dieser Stelle die ganze Elektrodenkonsumtion stattfindet, ist der Vergleich sehr treffend. Der hier freiwerdende Sauerstoff hat die Wahl zwischen dem Kohlenstoff der Elektrode und dem der Mischung. Wenn beide der Oxydation denselben Widerstand bieten, werden beide gleichmässig aufgebraucht; wenn hingegen der eine weniger verbrennbar ist als der andere, tritt sofort eine selektive Wirkung in einer Richtung auf und findet Ersparnis der einen Form auf Kosten der anderen statt. Die Elektrode stellt die Kohlenform dar, bei der möglichst geringer Verbrauch am wünschenswertesten ist, u. zw. nicht nur wegen ihrer grösseren Herstellungskosten gegenüber von körniger oder pulverförmiger Kohle, sondern auch wegen des verringerten Nutzeffektes, der mit einer Unterbrechung der Thätigkeit des Ofens, den Kosten und Mühen eines Neueinsetzens und des Verbrauches der Elektrodenenden notwendig verbunden ist. Es liegt daher auf der Hand, dass man, um eine möglichst kleine Konsumtion der Elektroden zu erzielen, eine Kohlenform als Elektrodenmaterial wählen muss, die der Oxydation grossen Widerstand bietet — z. B. Graphit —, während andererseits zu Reduktionszwecken mit Vorteil recht leicht oxydierbare Kohle verwandt wird — z. B. Holzkohle oder Koaks. Wo hingegen keine zweite Kohlenform vorhanden ist, bietet der Ersatz einer Elektrode aus amorpher Kohle durch eine solche aus Graphit keinen wirklichen Vorteil, da nur die Oxydation langsamer stattfindet, wenn man sie rotglühend der umgebenden Luft aussetzt. Grösste Ersparnis kann also nur durch geeignete Verwendung der von zwei Kohlenformen mit gänzlich verschiedenen Eigenschaften erreicht werden.

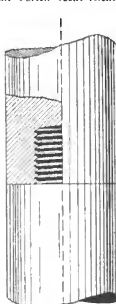


Fig. 204.

Wenn es möglich wäre, innerhalb einer Mischung von Oxyd und amorpher Kohle eine überall durchaus gleichförmige Temperatur zu erzielen, könnte man bei Verwendung von Graphitelektroden die Temperatur so regulieren, dass sie fortdauernd derjenigen entspräche, bei der die Reduktion des Oxydes nur durch amorphe Kohle stattfindet; in diesem Falle würde dann überhaupt kein Aufbrauchen der Elektroden stattfinden. In der Praxis kann man jedoch der selektiven Oxydation zwar nahe kommen und dadurch sehr erhöhte Nutzeffekte erzielen; es ist jedoch durchaus unmöglich, innerhalb der ganzen Masse Temperaturgleichheit zu erhalten, da die Bedingungen für Strahlung und Leitung variieren und die Berührungspunkte der einzelnen Teilchen höhere Temperatur besitzen. Wenn das Material gründlich gemischt und fein verteilt ist, kommt man diesem Zustand nahe; doch spielen in einzelnen Fällen Betrachtungen

praktischer Natur mit, welche diesen Ausweg verschliessen.

Die hohe elektrische Leitfähigkeit der Graphitelektroden giebt einen weiteren, sehr wichtigen ökonomischen Faktor ab. In Anbetracht dieser Eigenschaft können Elektroden benutzt werden, welche nur den dritten bis vierten Teil des Querschnittes amorpher

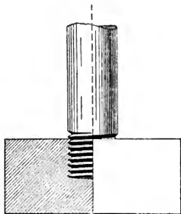


Fig. 205.

Kohlenelektroden haben, wodurch nicht nur das Gewicht pro Längeneinheit verringert und die der Oxydation ausgesetzte Fläche verkleinert, sondern auch der Verlust herabgesetzt wird, der auf Rechnung der vom Mittelpunkt des Ofens aus durch die Elektroden selbst geleiteten Wärme kommt. Diese Eigenschaft allein — die der grösseren Leitfähigkeit — ist schon an und für sich ausreichend, eine Ersparnis im Gebrauch von Graphit-Elektroden zu bedingen, selbst wenn die Oxydationstemperatur nicht höher wäre als die der amorphen Kohlenpräparate.

Ein weiterer für Graphit charakteristischer Umstand, der noch weitere wichtige Faktoren beim Gebrauch solcher Elektroden bedingt, welche für amorphe Kohlenpräparate nicht gelten, ist die Leichtigkeit, mit der er sich zerschneiden lässt. Dies kann auf maschinellem Wege mit Graphitelektroden, die nach dem Acheson'schen Verfahren hergestellt sind, mit grösster Leichtigkeit vorgenommen werden, wobei die erzielte Genauigkeit und Güte des Schnittes dieselbe wie bei diesem ist. Dieser Umstand legt die Zusammenfügung von zwei oder mehr Einzelstücken nahe, was sich auch als zweckmässig und ökonomisch bei allerhand elektrolytischen und elektrometallurgischen Arbeiten erwiesen hat.

Diese Zusammenfügung besteht in ihrer einfachen Form in der Verbindung zweier runder Elektroden durch ein mit Schraubengang versehenes Bindestuck, wie dies in Fig. 204 in teilweisem Durchschnitt dargestellt ist. Die Praxis hat ergeben, dass die beiden Enden, wenn sie flach gedreht sind, fest angezogen werden können, so dass das Ganze eigentlich mehr eine einzige feste Elektrode mit höchstens ein klein wenig an der Fuge erhöhtem Widerstande darstellt. Ein solches Bindestück lässt manche Anwendungen zu. Bei manchen Verfahren muss der Ofen zum Zwecke der Erneuerung der Elektroden abgesperrt werden. Wenn das in Fig. 204 dargestellte Bindestück benutzt wird und man irgend eine Klemme oder einen Ringkontakt an die metallischen Leiter anlegt, kann man an das Ende der gerade gebrauchten Elektrode eine neue anfügen; dieselben werden nacheinander — je nach Bedarf — in den Ofen eingeführt. Man hat dann keine Elektrodenstummel wegzuwerfen oder zum Gebrauch an Stelle der weit billigeren gekörnten Kohle zermahlen zu lassen.



Fig. 206.

Wenn eine derartige Methode des Einführens der Elektroden bei dem betreffenden Verfahren nicht anwendbar ist, kann man eine Fugenelektrode benutzen, deren einer Teil permament ist (derselbe ist an den metallischen Leitern befestigt), während der andere die Arbeitselektrode darstellt. Letztere kann je nach Bedarf erneuert und kann eigentlich bis zur Fuge aufgebraucht werden. Auch in diesem Falle werden die unbrauchbaren Stummel oder Enden vermieden. Ausserdem kann der permamente Teil jede gewünschte Länge haben; die metallischen Leiter werden von den heissen

Teilen im Ofen ferngehalten, und die vielen komplizierten Formen von Kontakten mit Wasserkühlung, die man vorgeschlagen hat, fallen fort. Fig. 205 giebt eine derartige Fuge zwischen einem Stabe und einer Platte oder einem Blocke wieder. Dieselbe findet Anwendung zwecks Erzielung grosser Flächen mit Maximalerwärmung bei möglichst geringem Gewicht und Verbrauch der Elektrode.

Fig. 206 zeigt eine Elektrode in der Form einer in eine Kappe eingedrehten hohlen Röhre. Wenn auch diese Form vor allem bei elektrolytischen Arbeiten und zwar sowohl als Anode wie als Kathode zum Aufsammeln von Gasen verwendbar ist, kann man sie auch beim Arbeiten im elektrischen Ofen benutzen, wenn man irgend ein indifferentes Gas in den Mittelpunkt des Ofens einführen will oder wenn ein verdampftes Material nach einer Kondensatorkammer geschafft werden soll.



Fig. 207.

Fig. 207 giebt zwei Platten wieder, die an ihren langen, schmalen Kanten aneinander gefügt worden sind. Eine derartige Methode des Zusammensetzens kann Anwendung finden bei der Herstellung von Scheidewänden, Wandungen, oder Verkleidungen für Oefen, oder beim Zusammenfügen von Platten zu kastenartigen Formen für Aufsammlung geschmolzener Metalle oder Salze, wobei der Trog auf Wunsch bei dem betreffenden Verfahren als die eine Elektrode fungieren kann.

In Anbetracht der Vorliebe für die Einrichtung elektrischer Oefen von sehr bedeutender Fassungskraft, die sehr kräftige Ströme benutzen und grosse Flächen von Maximalerhitzung haben, ist es nötig, für eine Elektrodenform grossen Formates zu sorgen; diese Elektrode muss bedeutende Kapazität besitzen und eine feste, kompakte Masse sein, die in hohem Grade oxydationsbeständig ist. In manchen Fällen erreicht man dies durch Verwendung einer Anzahl Elektroden kleineren Querschnittes, die an eine gemeinsame Klemmschraube angeklemmt oder sonst befestigt sind. Ein Uebelstand hierbei ist die Möglichkeit des Brechens einer oder mehrerer dieser Einzelelektroden, besonders bei Verwendung grösserer Längen. In Fig. 208 ist eine Form angedeutet, die so ziemlich dieselbe Capazität und Oxydationsbeständigkeit wie eine Graphitelektrode haben soll, jedoch weniger kostspielig ist, als wenn derselbe Querschnitt vollständig aus kleineren Elektroden bestände. In dieser Figur stellt a das Elektrodenende dar, an

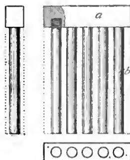


Fig. 208.

das die Leiter befestigt werden sollen. Es besteht aus einer festen Graphitplatte von beliebiger Grösse, welche über dieses Ende der Elektrode hinläuft und einen festen, soliden Kontakt oder Stützvorrichtung abgiebt. In die Unterseite von a sind eine Anzahl Stäbe b eingedreht. Diese geben der Elektrode die gewünschte Länge. Innerhalb des mit punktierten Linien angegebenen Raumes und um die Stäbe herum ist dann eine Mischung von feinen Graphitkörnern und Pech unter Druck eingepresst, so dass die ganze Masse eine feste rechteckige Form erhält. Das Ganze wird dann in einen Ofen gesetzt und der Pechverband verkohlt. Die so hergestellte Elektrode besitzt ihrer Länge nach hohe elektrische Leitfähigkeit, ist ausserordentlich stark und dürfte in hohem Grade oxydationsbeständig sein.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Versuche an Elektroden aus amorpher Kohle und solchen aus Graphit wiedergegeben. Erstere waren aus bestem amerikanischem Fabrikat und bestanden wie gewöhnlich aus fein zermahlenem Petroleumkoaks mit Pechverband. Die Graphitelektroden waren

von der »International Acheson Graphite Company of Niagara Falls, N. Y.« geliefert und besassen neben grosser Reinheit ein bedeutendes elektrisches Leitvermögen. Der spezifische Widerstand betrug nur 0,00032 Ohm pro Kubikzoll, d. h. ungefähr ein Viertel von derjenigen amorpher Kohlenerzeugnisse.

Tabelle 1.

Serie	Zahl, Grösse und Art der an beiden Polen benutzten Elektroden	Gesamter Strom in Ampères	Stromdichte (Amp.) pro Quadratzoll	Durchschnittl. Betriebsstunden-Zahl	Durchschnittl. verbrauchte Länge	Zahl der Versuchsreihen	Relatives pro Stunde verbrauchtes Gewicht
A	Vier — 4" × 4" × 24" Amorphe Kohle	4000	62,5	8	12"—14"	4	1,000
B	Vier — 4" × 4" × 24" Acheson'scher Graphit	4000	62,5	32	12"—14"	4	0,250
C	Vier — 2" × 4" × 24" Acheson'scher Graphit	4000	125,0	32	12"—14"	15	0,125
D	Vier — 2" × 4" × 30" Acheson'scher Graphit	4000	125,0	95	22"—24"	15	0,074

Bei allen Versuchen tauchten die Elektroden in die behandelte Mischung und waren nicht allein ihrer Oxydationswirkung, sondern auch der des Sauerstoffs ausgesetzt, den die über der Mischung befindliche Luft enthielt. Alle Versuchsreihen standen unter möglichst identischen Bedingungen.

Die beiden Serien A und B geben die vergleichenden Resultate wieder, die man mit Elektroden von in beiden Fällen gleichem Querschnitt erhielt. Die Graphite zeigen einen viermal so hohen Nutzeffekt, als ihn die amorphe Kohle entwickelt. Wenn man B und C vergleicht, wobei im zweiten Falle der Querschnitt der Graphitelektroden halbiert worden ist, nimmt man nur eine geringe Zunahme der Lebensdauer wahr, was durch den Umstand zu erklären ist, dass die Elektroden in allen Fällen neben einander angeordnet waren und einander berührten, und dass, da sie sich im letzteren Falle längs ihren Zweizollflächen berührten, die gesamte, in beiden Fällen freiliegende Oberfläche angenähert dieselbe war. In C ist jedoch das pro Längeneinheit verbrauchte Gewicht halbiert und hat dem entsprechend der Nutzeffekt einen weiteren Zuwachs erfahren.

In A wurden die amorphen Kohlen durch die benutzte Stromdichte ein wenig erhitzt, während in C bei doppelter Stromdichte die Graphitelektroden durchaus keine Spur von Erwärmung zeigten. Wenn man A mit C vergleicht, so erkennt man, dass bei dem in Frage kommenden Verfahren die Graphitelektroden den achtfachen Nutzeffekt der Produkte aus amorpher Kohle entwickelten. Da die Kosten nur etwa die dreifachen sind, liegt die Sparsamkeit erstgenannter Elektrode auf der Hand.

In Serie D waren die Graphitelektroden durch ein Gehäuse vor der oxydierenden Wirkung der über der Oberfläche der Mischung befindlichen Luft teilweise geschützt und erzielte man noch einen weiteren Zuwachs des Nutzeffektes. Dieses Schutzverfahren war jedoch bei amorpher Kohle wegen der in den Kohlen selbst entwickelten Wärme nicht möglich. Um einen derartigen Schutz zu verwenden, hätte man entweder die Zahl der Elektroden vergrössern oder die Stromdichte in den amorphen Kohlen zugleich mit einem entsprechenden Verlust an Kapazität des Ofens herabsetzen müssen. Bei einer Stromdichte, die halb so gross ist wie die bei A angegebene, fängt die Lebensdauer der Elektroden aus amorpher Kohle an, sich der in D genannten zu nähern. Mit einer derartigen Herabsetzung der Kapazität des Ofens ist jedoch eine Erhöhung anderer Kosten pro Einheit der produzierten Menge verbunden, was jeden Gewinn an Elektrodenverbrauch mehr als aufwiegt.

Wenn man eine vergleichende Untersuchung von Elektroden aus amorpher Kohle und solchen aus Graphit anstellt, kann man einen richtigen Vergleichspunkt nur durch Benutzung der vollen Kapazität beider bei gleichen Elektrizitätsverlusten in den Elektroden selbst erzielen. Der Unterschied der Oxydationstemperaturen beider ist zwar ausgeprägt, genügt jedoch in einigen Fällen an und für sich noch nicht, um einen grossen Unterschied in ihrer Wirkungsweise zu verursachen. Die Frage besteht nicht in einer blossen Erstattung der amorphen Kohle durch Graphit mit entsprechender Ersparnis. Die grössere Leitfähigkeit der Graphitelektroden sowohl für Wärme als für Elektrizität, muss

in Betracht gezogen werden. Wenn es auch wahrscheinlich kein elektrometallurgisches Verfahren giebt, bei dem man durch Benutzung von Graphitelektroden keine Ersparnis erzielen könnte, kann man diese Ersparnis doch nur durch geeignete Behandlung und volle Berücksichtigung aller Eigenschaften der beiden fraglichen Stoffe erreichen.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1903.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Stromerzeugung.

Zur Erzeugung von elektrischem Strom in kleinem Maassstabe sind galvanische Elemente immer noch in vielfacher Anwendung, da ihre Bedienung meist ausserordentlich einfach und ihr Gebrauch sehr bequem ist. Im grossen und ganzen stehen die Gebrauchstypen fest, und die Erfinderthätigkeit ist meist auf die Verbesserung des mechanischen Teiles der Elemente beschränkt. Daher liegen auch wenig Neuerungen vor. Eine solche ist das galvanische Element von E. Nogier[74]), bei welchem als negativer Pol ein amalgamierter Aluminiumstab, als positiver Pol eine Kohlenelektrode und als Elektrolyt Salzlösung verwendet wird. Die elektromotorische Kraft des Elements beträgt 3 Volt und ist sehr lange konstant. Eine neuartige Konzentrationszelle, welche aus Nickelelektroden in verschieden starken Nickelsalzlösungen besteht, hat H. S. Cahart[75]) gefunden. Da die elektromotorische Kraft dieser Zellen abweicht von der nach der Nernst'schen Formel berechneten, so betrachtet sie Cahart als Thermoelemente. Bei dem galvanischen Doppelelement von H. Bley[76]) (D.R.P. 138227) ist das als Zwischenelektrode dienende Bleigefäss auf der einen Seite von Kupfervitriol umgeben, sodass sich an demselben bei der Thätigkeit des Elementes Kupfer an dieser Seite ausscheidet, während die innere Seite als negative Elektrode des zweiten Elementes dient. Ein neues galvanisches Element nach Art des Meidingerelements hat F. May[77]) (D. R. P. 134024) konstruiert. Eine Beschreibung des »Carbi«-Elementes mit Abbildungen und Entladekurven ist in L'Electricien 25, 181 veröffentlicht. O. Britzke lässt in seiner Gasbatterie mit feuerflüssigem Elektrolyten diesen vollständig von Diaphragma aufsaugen und bläst in die dadurch entstehenden freien Elektrodenräume einerseits oxydierende, andererseits reduzierende Gase ein, welche im heissen Zustande die Stromleitung zu bewirken haben (D. R. P. 131893)[78]). Um die positiven Polelektroden aus Retortenkohle besser leitend zu machen, überzieht sie A. F. Beyer[79]) (D. R. P. 136187) teilweise mit einem galvanischen Metallüberzug. Das Auslaufen der Erregerflüssigkeit zu verhindern, hat E. Friese[80]) (D. R. P. 131872) einen aus Holzscheibe mit Gummidichtungsringen und einer Korkscheibe kombinierten Verschluss erdacht. Nach dem D. R. P. 139020[81]) von H. Th. Meyer und A. Lwowsky geschieht das Senken der Elektroden bei Tauchbatterien dadurch, dass dieselben durch ihr eigenes Gewicht ein Uhrwerk in Bewegung setzen, welches den Gang reguliert. F. Hofbauer[82]) giebt eine praktische Anleitung zur billigen Herstellung von Kupfervitriolelementen.

Eine Abhandlung über galvanische Elemente, vornehmlich der sogenannten Brennstoffelemente, hat M. Mugdan[83]) veröffentlicht. J. Zacharias[84]) bespricht das neueste Stadium der Entwicklung der Trockenelemente. Die Entwicklung der galvanischen Elemente betrifft eine Abhandlung von O. Hildebrandt[85]). Angefügt sei noch, dass Ch. Ayres[86]) eine neue Methode zur Messung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen angegeben hat.

Auf dem Gebiete der Akkumulatoren besteht das grösste Interesse für diejenigen Kombinationen, welche den alten Bleisammler ersetzen und verdrängen sollen. Inwieweit dies

[74]) Eclairage électrique 1902. 408; diese Zeitschr. IX, 224.
[75]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 1, 105; diese Zeitschr. X, 17.
[76]) Diese Zeitschr. X, 215.
[77]) Diese Zeitschr. X, 147.
[78]) Diese Zeitschr. IX, 273.
[79]) Diese Zeitschr. X, 40.
[80]) Diese Zeitschr. IX, 273.
[81]) Diese Zeitschr. X, 216.
[82]) Erfindungen und Erfahrungen 30, 337.
[83]) Chem. Zeitsch. 2, 394, 425.
[84]) Centralbl. f. Akkum. 3, 297.
[85]) Centralbl. f. Akkum. 4, 249.
[86]) Phys. Ref. 14, 17; diese Zeitschr. IX, 246.

möglich sein wird, ist noch nicht sicher zu entscheiden; bis jetzt ist der Bleisammler immer noch der billigste Apparat, elektrische Energie aufzuspeichern. Ueber den im Vordergrunde des Interesses stehenden Edisonakkumulator bringt diese Zeitschrift (X, 7 u. 84) eingehende Mitteilungen, ebenso über den Prioritätsstreit zwischen Edison und Jungner, welch letzterer schon vor Edison die Verwendung von Nickeloxyd und anderen Oxyden als aktive Substanz an der positiven Elektrode patentiert erhalten hat[87]). In diesem Aufsatze ist auch ein Verfahren von Jungner erwähnt, durch welches er bei Metallplatten auf elektrischem Wege eine Vergrösserung der Oberfläche erzielte. Es besteht dieses in der Behandlung der Platten als Anoden in einem Bad aus Alkalihydroxyd und einem geeigneten Salze. Erwähnt sei ferner, dass das deutsche Patent über den Edisonakkumulator die Nummer 137142 trägt[88]).

Einen Thalliumakkumulator hat A. L. Marsh[89]) beschrieben. Er besteht aus 2 Elektroden aus Eisenblech und aus einer Lösung von Kalilauge und Thalliumhydroxyd, welches bei der Ladung an der Kathode metallisches Thallium, an der Anode Thallioxyd liefert. Bei der Entladung bildet sich an beiden Elektroden wieder Thallihydroxyd zurück, das sich auflöst. Ganz ähnliche Versuche hat auch L. Jonas[90]) ausgeführt. Einen neuen Akkumulator mit Elektroden aus Zink und Kohle und Zinkbromidlösung als Elektrolyt hat H. H. Dow[91]) angegeben. Der elektrochemische Vorgang derselben ist bei der Ladung Bildung von Zink an der Zinkkathode, von Brom an der Kohleanode. Bei der Entladung wird wieder Zinkbromid gebildet. Die Spannung dieses Akkumulators beträgt 1,7 Volt. Nach der Meinung des Verfassers dürfte derselbe weniger als Akkumulator, denn als Normalelement Verwendung finden. Ueber den von Auer v. Welsbach konstruierten Cersalz-Akkumulator[92]) bringt die Elektrotechnische Rundschau 1903, 201[93]) nähere Mitteilungen. Edison hat eine Anzahl neuer Akkumulatorenpatente genommen[94]). Einer dieser Akkumulatoren ist aufgebaut aus einer Magnesiumkathode und einer Anode aus Quecksilberoxyd und Flockengraphit mit alkalischer Zinklösung als Elektrolyt (U. S. A. P. 704303), ein anderer enthält fein verteiltes Eisen und Cobaltoxyd als Elektroden und ist mit Alkalihydroxyd gefüllt. An Stelle dieser Elektroden können auch fein verteiltes Kupfer mit Flockengraphit vermischt und Nickeloxyd angewendet werden (U. S. A. P. 704306). T. Michalowski (D. R. P. 128974)[95]) benützt Schwammzink in alkalischen Sammlern und Kaliumaluminat als Elektrolyten, da dieses Zink nicht löst. R. Gahl[96]) (D. R. P. 132330) erzeugt eine für alkalische Stromsammler geeignete Silberelektrode dadurch, dass er aus geschmolzenen Chlorsilber- Chlorblei-Platten herstellt, welche zuerst als Kathoden in Alkalilauge eingesetzt und reduziert werden, worauf man das Blei anodisch herauslöst. O. Grabau[97]) hat Versuche mit dem Zinkbleiakkumulator ausgeführt, aus denen folgt, dass die Spannung etwa 2,1 bis 2,4 Volt beträgt und das Gewicht kleiner als das des gewöhnlichen Bleisammlers ist. Einen sehr interessanten Vergleich des Jungner'schen Nickel-Cadmium-Alkalihydroxydakkumulators mit dem gewöhnlichen Bleiakkumulator hat M. U. Schoop experimentell durchgeführt[98]), wobei er zu folgendem Resumé kommt: Für eine Reihe von Anwendungen wird der Nickelakkumulator voraussichtlich Luxusakkumulator bleiben.

Eine Reihe von Patenten betrifft die Herstellung besonders leistungsfähiger Pattenkonstruktionen. So wird der Akkumulator von D. Tommasi[99]) (D. R. P. 132624) aus einzelnen quadratisch geformten Lamellenblöckchen hergestellt, welche in einem Bleirahmen eingebaut sind, so zwar, dass die Lamellen abwechselnd horizontal und vertikal stehen. In die Lamellenblöckchen ist die aktive Masse eingebracht, die aus Bleischwamm erzeugt wird. Für die Herstellung solchen Bleischwamms hat D. Tommasi einen besonderen Elektrolysenapparat konstruiert[100]). F. W. Bühne[101]) (D.R.P. 136152) stellt Elektroden für Bleisammler aus langen, unter 0,2 mm starken geschnittenen Bleifasern her. Beim neuen Akkumulator von Tobiansky[102]) ist die aktive Masse auf Bleidrahtnetze bezw. Aluminiumdrahtnetze aufgebracht, welch letztere dann spiralförmig unter Zwischenlegung eines porösen Materials

[87]) Diese Zeitschr. X, 28.
[88]) Diese Zeitschr. X, 40.
[89]) Electrochem. Ind. 1, 3, 88; diese Zeitschr. IX, 224.
[90]) Zts. f. E. IX, 523.
[91]) Trans. Amer. electrochem. Soc. 1902, 127; diese Zeitschr. IX, 249.
[92]) Diese Zeitschr. IX, 246.
[93]) Diese Zeitschr. X, 212.
[94]) The Electrician 38, 416.
[95]) Diese Zeitschr. IX, 199.
[96]) Diese Zeitschr. X, 19.
[97]) Elektrot. Zts. 23, 571.
[98]) Elektrot. Zts. 24, 619.
[99]) Diese Zeitschr. IX, 229 und X, 83.
[100]) Diese Zeitschr. IX, 260.
[101]) Diese Zeitschr. X, 40.
[102]) Automobil illustré 1902. 68; diese Zeitschr. IX, 222.

zusammengerollt sind. Pro Kilogramm Plattengewicht liefert dieser Akkumulator 30—32 Amp. Stunden. Die Sammlerelektrode von W. J. Jackson[103]) (D. R. P. 130808 u. 130916) besteht aus einer Antimonbleiplatte mit aus derselben ausgestanzten und nach den Breitseiten zurückgebogenen Lappen. Die Knickerbocker Trust Company[104]) (D. R. P. 134701) erzeugt durch Pressen von feinverteiltem Blei, das keine Oxydhaut besitzen darf, bis zum spezifischen Gewicht 10 sehr reaktionsfähige Sammlerplatten. Bei dem elektrischen Sammler von Th. T. Hamsen und C. Chr. Fr. Ferd. Petersen[105]) (D. R. P. 136642) dienen als Elektroden Gerüste aus Bleistreifen, welche ineinandergesteckt und dann verlötet sind. Eine Elektrode von grosser wirksamer Oberfläche erhält L. Peyrat[106]) (D. R. P. 136497) durch Uebereinanderlagerung zickzack-, wellen- oder mäanderförmiger Bleistreifen. Um Bleischwammplatten zu erzeugen, führt J. J. Courtenay (D. R. P. 130809) eine aus Bleioxyd und Kohlenstaub bestehende Platte in Bleisuperoxyd unter Entfernung des Kohlenstoffs durch Oxydation über und reduziert das Bleisuperoxyd hierauf elektrolytisch. Nach dem Verfahren von Zd. Stanecki (D. R. P. 134175)[107]) werden sehr poröse und steinharte Sammlerplatten erhalten durch Anrühren von Bleioxyd mit destilliertem Wasser, Trocknen an der Luft, darauffolgendes Liegenlassen in Schwefelsäure 1,53 spez. Gew. und Formieren in gewöhnlicher Weise. Die Sammlerelektrode von W. Kraushaar und Bleiwerk Neumühl Morian & Co. (D. R. P. 138794)[108]) besteht aus einer Bleiplatte mit dünnen Rippen oder Lamellen zu beiden Seiten derselben, welche durch Schnitte unterteilt sind. Die Platten werden nicht pastiert, sondern nach Planté formiert. Als Elektrode für Bleisammler benützt Wilde (U. S. A. P. 700869) einen Bleistab, welcher schraubenförmige Einschnitte zur Aufnahme der aktiven Masse besitzt. C. Luckow jr. (D. R. P. 137076)[109]) hat sich ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler patentieren lassen, bei welchem Metalle in sehr schwacher Alkali- oder Erdalkalihydroxydlösung als Anode elektrolytisch aufgelockert werden. Nach F. Peters (D. R. P. 132450) können Bleiplatten dadurch formiert werden, dass man sie als Anoden in ein Bad hängt, welches 2 % Ammoniak, gelöst in Wasser, Alkohol etc. und eventuell geringe Mengen von Salzen enthält. Um die Masseplatten besonders haltbar zu machen, umgiebt sie H. Texier d'Arnoult (D. R. P. 132373)[110]) mit einer dicht anschliessenden durchlöcherten Celluloidhülle. Nach dem Patent des Internationalen Patent-Maschinen-Ex- und Importgeschäfts R. Lüders (D. R. P. 133902)[111]) besteht ein Trennungsgitter für Elektrodenplatten aus zwei gegeneinander versetzten Gitterhälften mit vier- oder mehreckigen Oeffnungen, welche beiden Hälften, durch einen Rahmen zusammengehalten, mit ihren Gitterstäben fest gegen die Elektroden drücken. E. Leimer[112]) teilt eine Reihe von praktischen Winken für die Herstellung von Akkumulatorenmasseplatten mit.

Eine Vorrichtung zum Pressen von Sammlerelektrodenplatten und dgl. hat A. F. Madden (D. R. P. 129397)[113]) konstruiert. A. d'Arsonval und G. Vaugeois haben sich ein Pressformmundstück zur Herstellung von Stromsammlerplatten patentieren lassen (D. R. P. 131792)[114]), welches aus 2 nebeneinanderliegenden Schrauben mit tief eingeschnittenen Gewinden besteht. Bei einer anderen Vorrichtung gleicher Art (D. R. P. 133884)[115]) sind im Mundstück eine grosse Anzahl von Scheiben in Art zweier Kämme angebracht, welche das durchgepresste Blei mit Rippen versehen. Eine Maschine zur Herstellung von Akkumulatorenplatten, welche ein Bleiband durch messerartige Schneidewerkzeuge lamelliert und die Platten in gewünschter Grösse ausschneidet, hat W. Stockmeyer (D. R. P. 135080)[116]) konstruiert. Th. Pescatore ist eine Vorrichtung zum Einstreichen der aktiven Masse in Sammlerelektroden patentiert worden (D. R. P. 130522)[117]).

Eine Beschreibung seines Akkumulators hat M. B. Tribelhorn[118]) veröffentlicht. Ueber die Akkumulatoren für Elektromobile auf der Industrie- und Gewerbeausstellung zu Düsseldorf handelt ein Aufsatz von H. Dominik[119]). Zuerst bespricht Verfasser die allgemeinen Gesichtspunkte für die Konstruktion der Elektromobilakkumulatoren und schildert sodann die Traktionsakkumulatoren

[103]) Diese Zeitschr. IX, 250.
[104]) Diese Zeitschr. X, 147.
[105]) Diese Zeitschr. X, 214.
[106]) Diese Zeitschr. X, 195.
[107]) Diese Zeitschr. X, 147.
[108]) Diese Zeitschr. X, 216.
[109]) Diese Zeitschr. X, 214.

[110]) Diese Zeitschr. X, 19.
[111]) Diese Zeitschr. X, 128.
[112]) Centralbl. f. Akkum. 4, 1, 15, 50, 61.
[113]) Diese Zeitschr. IX, 199.
[114]) Diese Zeitschr. X, 82.
[115]) Diese Zeitschr. X, 128.
[116]) Diese Zeitschr. X, 40.
[117]) Diese Zeitschr. IX, 250.
[118]) Centralbl. f. Akkum. 4, 27.
[119]) Diese Zeitschr. IX, 189.

der Kölner Akkumulatorenwerke vorm. G. Hagen und der Behrend-Akkumulatorenfabrik, Frankfurt a. M. Einen ausführlichen Bericht über die Akkumulatoren auf der Düsseldorfer Ausstellung hat auch H. Danneel veröffentlicht[120]).

Eine neue Theorie des Bleiakkumulators, welche als Zwischenprodukt der Superoxydbildung an der Anode die Trisulfatmetableisäure $H_2Pb(SO_4)_3$ annimmt, hat W. Esch[121]) aufgestellt. Bei einer Untersuchung, die L. Marsh[122]) über die Ausnützung der aktiven Masse in Akkumulatoren bei der Stromliefernung angestellt hat, beobachtet er, dass nur 31—43 % der theoretischen Kapazität wiedergewonnen werden können.

Erwähnt sei noch, dass die Aktiengesellschaft sächsischer Akkumulatorenwerke eine Schaltungsvorrichtung zur selbstthätigen Verhinderung der Ueberladung von Akkumulatorenzellen, auf die polarisierende Wirkung von Aluminium gegründet, gefunden hat[123]).

[120]) Zts. f. E. IX, 102.
[121]) Chem. Ztg. 27, 297.
[122]) Electr. World and Engin. 41, 271.
[123]) Elektrot. Rdsch. 8, 14, 312.

(Fortsetzung folgt.)

ÜBER DIE ELEKTRISCHEN ARBEITEN DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT.

Wir entnehmen dem Jahresbericht für das Jahr 1902: Die Arbeiten bestanden hauptsächlich in folgenden: Die Messung kleiner Widerstände, die vorläufig noch unvollendeten Untersuchungen über Normalelemente, und die Fortführung der Bestimmung des Leitvermögens von Lösungen. Der technischen Abteilung (II) der Anstalt lag an präzisionsmechanischen Arbeiten ob: die Prüfung und Beglaubigung einer grossen Zahl von Messgeräten und Kalibern verschiedenster Art, darunter auch von Kraftmessern, und einer Teilmaschine. Das Starkstrom-Laboratorium befasste sich mit der Prüfung von Stromzählern im praktischen Betriebe, mit Kapazitätsmessungen, mit der Prüfung von optischen Pyrometern nach Holborn und Kurlbaum, sowie mit Messungen an Wechselstromzählern und -Motoren. Dem Schwachstrom-Laboratorium hingegen war eine grosse Anzahl von Messungen an Leitungsmaterialien, Einzelwiderständen und Widerstandssätzen, Normalelementen und Akkumulatoren zugewiesen.

Im Laufe des Jahres 1902 sind die ersten elektrischen Prüfämter in Ilmenau, Hamburg und München eröffnet worden, die vorläufig nur für Gleichstrommessungen bestimmt sind. Für die Errichtung weiterer Prüfämter in Nürnberg und Chemnitz, die beide für Gleich- und Wechselstrom ausgerüstet werden sollen, liegt die Genehmigung des Reichskanzlers ebenfalls schon vor. Ausserdem wird ein Prüfamt in Frankfurt a. M. im Anschluss an die dortigen städtischen Elektrizitätswerke durch den Magistrat der Stadt Frankfurt eingerichtet. Die Ausrüstung der elektrischen Prüfämter, insbesondere Zahl, Art und Messbereich der erforderlichen Geräte, hat die Reichsanstalt selbst geregelt; die Vorschriften darüber sind gleichzeitig mit der Prüfordnung für elektrische Messgeräte erlassen worden.

Das magnetische Laboratorium war mit der Prüfung von magnetischen Messgeräten, dem Vergleich von Untersuchungsverfahren für magnetische Stoffe sowie mit Untersuchungen über die Beziehungen der magnetischen Eigenschaften der Stoffe zueinander und zum elektrischen Leitvermögen beschäftigt.

Ueber die unser engeres Fachgebiet berührenden Arbeiten entnehmen wir dem Berichte folgendes:

Normalelemente. Bei der Untersuchung der Normalelemente wurden die Polarisationserscheinungen einer näheren Betrachtung unterzogen. Man kam zu dem Ergebnis, dass die Polarisation hauptsächlich durch Konzentrationsänderungen des Elektrolyts an beiden Polen, sowie auch der Pole selbst hervorgerufen wird. Die Depolarisation entsteht durch Diffusion und Auflösung bezw. Abscheidung von festem Salz. Weiters kam man zur Erkenntnis, dass starke Ströme, wenn sie nur ganz kurze Zeit das Element durchfliessen, diesem weniger schaden, als lang andauernde schwache Ströme.

Thermoelemente. Aus statistischen Daten über eine Reihe von im Betrieb befindlichen Le Chatelier'schen Elementen ist zu entnehmen, dass selbst nach jahrelangem Gebrauch der Elemente keine, die verlangte Genauigkeit beeinträchtigende Aenderung in

der Thermokraft eintritt. Die Haugtgründe für die geringe Verwendung dieser Elemente sind der Mangel einer für den technischen Gebrauch geeigneten Montierung und die Unempfindlichkeit des Elements gegen schnelle Temperaturänderungen.

Leitvermögen von Lösungen. Ein auffallendes Verhalten zeigen das Chlorid und Fluorid des (einwertigen) Thalliums. In verdünnter Lösung (von $\frac{1}{800}$ normal abwärts) ist das Leitvermögen von Tl F grösser, als bei vollständig eingetretener Dissociation in Tl und F, während bei sehr grosser Verdünnung sich das Leitvermögen jenem bei eingetretener Dissociation nähert. Man glaubt, dass die blosse Fähigkeit von Thallium, mehrwertig aufzutreten, diese Anomalien hervorruft.

Beziehungen der magnetischen Eigenschaften der Materialien zum elektrischen Leitvermögen. Im allgemeinen nimmt mit der magnetischen Güte des Materials auch das Leitvermögen zu, doch ist es möglich, magnetisch vorzügliche Legierungen mit einem sehr geringen elektrischen Leitvermögen herzustellen, eine Tatsache, die für die Technik insofern grosse Bedeutung hat, als bei Verwendung eines geeigneten Materials für Eisenbleche von Dynamomaschinen und Transformatoren die Wirbelstromverluste sehr beträchtlich vermindert werden können.

Untersuchung an Motoren. Verschiedene schon bekannte Methoden zur Bestimmung der Schlüpfung wurden auf ihre Verwendbarkeit geprüft. Als zweckmässig hat sich jene Methode erwiesen, bei welcher ein mit der Welle starr verbundener Kontakt während jeder Umdrehung der Welle einmal den Stromkreis einer Glühlampe schliesst, die an die Klemmen der den Motor speisenden Wechselspannung angeschlossen ist. Die Zahl der sekundlichen Schwebungen in der Helligkeit der Lampe ist ein Maass für die Schlüpfung. Um bei höheren Werten der Schlüpfung ein Zählen der Schwebungen zu ermöglichen, wird deren Anzahl dadurch auf die Hälfte reduziert, dass in den Lampenstromkreis einige Graetz'sche Aluminiumzellen eingeschaltet werden, die den Stromdurchgang nur in einer Richtung gestatten.

Störungsfreies Torsionsmagnetometer. Um die Magnetometernadel für Störungen durch Strassenbahnen unempfindlich zu machen, wurde dieselbe durch ein astatisches System ersetzt. Das Instrument ist fast ein Jahr ohne nachteilige Beeinflussung der magnetischen Astasie in Gebrauch gewesen. Die Aufhängung der Nadel an einem Platiniridiumdraht gewährt eine von elastischer Nachwirkung freie Ruhelage.

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.* (Fortsetzung.)

Ein Teil der zusammengesetzten Körper bildet eine dritte Klasse von elektrochemischen Beziehungen, die sich nicht unter den einfachen Körpern finden; es sind die indifferenten, welche keine elektrochemischen Reaktionen mehr haben und sich nicht mit anderen Körpern verbinden. Streng genommen aber giebt es keine absolute elektrochemische Indifferenz, denn diese Körper zeigen sie nur bis zu einem gewissen Grade. Sie ist von zweierlei Art. Die eine findet da statt, wo sich so viele Körper mit einander verbunden haben, dass dadurch eine vollkommene Neutralisation entstanden ist und kein anderer Körper mehr in die Verbindung eingehen kann. Alle elektrische Reaktion hat dann aufgehört gegen die Körper, welche sich mit dem zusammengesetzten verbinden könnten; aber seine Elemente behalten noch ihre spezifische Reaktion auf diejenigen Körper, die jenen zu zersetzen streben. So kann sich z. B. der krystallisierte Alaun mit keinem anderen Körper verbinden, er kann aber von vielen zersetzt werden. Die zweite Art von elektrochemischer Indifferenz ist viel merkwürdiger. Verschiedene zusammengesetzte Körper haben die besondere Eigenschaft, dass sie, einer gewissen Temperatur ausgesetzt, plötzlich von einem Feuer durchfahren werden, als ob darin eine chemische Verbindung vor sich gehe, ohne dass, wenigstens in den meisten dieser Falle, ihr Gewicht sich weder vermehrt noch vermindert. Aber ihre Eigenschaften, und am

häufigsten ihre Farbe, werden dadurch verändert; auf nassem Wege äussern sie keine Verwandtscbaft mehr; sie verbinden sich nicht mehr mit denjenigen Körpern, zu denen sie eine grosse Verwandtschaft haben, und widersteben der Einwirkung derer, welche sie zuvor mit Leichtigkeit zersetzten. Sie verlieren diese elektrochemische Indifferenz nicht anders, als wenn sie bei einer hohen Temperatur der Einwirkung von mit einer sehr starken Verwandtscbaft begabten Körpern ausgesetzt werden, das heisst, als wenn sie mit den Alkalien oder den feuerbeständigen Säuren erhitzt werden, mit denen sie sich dann auf dem trockenen Wege verbinden, indem sie in ihren vorigen elektrochemischen Zustand zurückkehren. Beispiele davon sind die Zirconerde, das Chromoxydul etc. Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Erscheinung ist, dass sich die Elemente dieser Körper in zwei verschiedenen Graden von Innigkeit mit einander verbinden können; der eine, schwächere, findet auf nassem Wege bei einer wenig erhöbten Temperatur, und der andere auf trockenem Wege bei einer starken Hitze statt, vorausgesetzt, dass sie nicht zugleich der Einwirkung anderer Substanzen ausgesetzt sind. Es ist wahrscheinlich, dass der grösste Teil der Mineralien, deren Zusammensetzung so beschaffen ist, dass sie durch die Säuren leicht aufgelöst oder zersetzt werden müssten, die aber dessen ungeachtet nicht davon angegriffen werden, sich in einem solchen Zustande sehr inniger Verbindung ihrer konstituierenden Bestandteile befinde, wie z. B. der Feldspath, der Spinell, das Zinnoxyd etc., welche in dem Zustande, wie man sie in der Natur findet, der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Gleichwohl ist der Grad von elektrochemischer Indifferenz, zu welcher sich auf diese Art zusammengesetzte Körper bringen lassen, sehr veränderlich, und es bedarf daher, um sie zu vernichten, stärkerer oder schwächerer elektrochemischer Reaktionen. Das Chromoxydul, das Zinnoxyd und die Zirconerde erlangen durch Einwirkung der Schwefelsäure bei einer dem Kochpunkte der Säure nahen Temperatur die Verwandtschaften wieder, welche sie durch die Hitze des Feuers verloren haben. Die Thonerde, das Eisenoxyd etc., die nach dem Glühen nicht mehr in der Kälte von schwachen Reagentien angegriffen werden, können durcb starke Chlorwasserstoffsäure bei der Siedhitze und selbst bei einer gemässigteren, aber lange anhaltenden Temperatur aufgelöst werden. Gewisse Salze, wie der Alaun, der Eisenvitriol etc., wenn sie durch Calcination ihr Wasser verloren haben, scheinen zu gleicber Zeit ihre Verwandtschaft zum Wasser und ihre Auflöslicbkeit in demselben verloren zu haben; sie fallen darin nieder, ohne dass sich die geringste gegenseitige Einwirkung zeigt. Wenn sie aber lange darin bleiben, so nehmen sie nach und nach ihr Kristallwasser wieder an und lösen sich auf. Der Gips, einer Temperatur von $+110^{\circ}$ ausgesetzt, verliert sein Wasser, nimmt es aber nach dem Erkalten wieder auf; glüht man ihn aber bis zum Rotglühen, so verliert er für immer die Eigenschaft, Wasser zu binden, ausser wenn man ihn wieder auflöst und kristallisiert. Diese Eigenschaft der Körper, vorzüglich durch die Wirkung einer starken Hitze in einem mehr oder weniger starken Grad von elektrochemischer Indifferenz überzugeben, und ibr Bestreben, sich mit anderen Körpern zu verbinden, zu verlieren, ist viel allgemeiner, als man bis jetzt geglaubt hat; es ist möglich, dass sie wie die gewöhnliche chemiscbe Vereinigung mit einer Entwicklung von Wärmestoff in verschiedenem Grade vom nicht wahrzunehmenden an bis zur Feuer-Erscheinung verbunden ist.

Die vorhergehenden Betrachtungen führen zu folgender Frage: Wie findet sich die Elektrizität in den Körpern? Wie ist ein Körper elektropositiv oder elektronegativ? Bisher haben Thatsachen unsere theoretischen Ansichten begleitet und ihnen zur Bekräftigung gedient. Wir kommen nun auf ein Feld, wo wir keine solche Beweise finden, und wo folglich unsere Vermutungen, wenn sie auch richtig wären, doch immer zweifelhaft bleiben; aber wir wollen es wenigstens versuchen, uns die Ursache jener Erscheinungen vorzustellen.

Wir wissen, dass ein Körper nicht elektrisch wird, ohne dass sich die beiden Elektrizitäten offenbaren, sei es in verschiedenen Teilen desselben Körpers, oder wenigstens in seinem Wirkungskreise. Wenn sich die Elektrizitäten in einem ein Continuum bildenden Körper einzeln zeigen, so finden sie sich immer in zwei entgegengesetzten Punkten dieses Körpers konzentriert, und sein elektrischer Zustand hat dann vollkommen dieselbe Polarität, wie ein magnetischer Körper; und bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse können wir uns von freier Elektrizität nicht anders einen Begriff machen, als infolge einer solchen Polarität. Der Turmalin bietet das beste Beispiel dieser elektrischen Polarität dar.

Aber diese Polarität müssen auch die kleinsten Teilchen eines Körpers haben; denn es lässt sich nicht ein Teil eines elementaren

Körpers denken, der nicht die Eigenschaften des Ganzen, oder die einer Vereinigung mehrerer Teilchen zusammen habe. Hieraus folgt natürlich, dass man ohne diese Corpusculartheorie keinen Begriff von der elektrischen Polarität in den Körpern haben kann. Bei der Annahme aber, dass die Körper aus Atomen zusammengesetzt sind, können wir uns vorstellen, dass ein jedes dieser Atome eine elektrische Polarität besitze, von welcher die elektrochemischen Erscheinungen bei ihrer Vereinigung abhängen, und deren ungleiche Intensität die Ursache des Kraft-Unterschiedes ist, womit sich ihre Verwandtschaften äussern.

Diese in den kleinsten Teilchen der Körper allgemeine elektrische Polarität reicht indessen nicht hin, die Erscheinungen von spezifischer Elektrizität zu erklären, welche ein jedes derselben zeigt, und welche die einen **elektropositiv** und die anderen **elektronegativ** macht. Diese Eigenschaft hängt vielleicht von jener Art von, wenn ich so sagen darf, elektrischer Einseitigkeit ab, welche zuerst von **Erman** beobachtet und die Unipolarität genannt worden ist, und deren Existenz man bestimmt erwiesen hat, obgleich wir nicht, nach unseren Ideen von der Elektrizität, die Notwendigkeit ihrer Existenz einsehen. Stellen wir uns vor, es sei in den Atomen eines Körpers die Elektrizität des einen Poles in einem gewissen Punkte entweder vorherrschender oder konzentrierter, als die Elektrizität des anderen Poles, ungefähr auf dieselbe Art, wie der eine Pol eines Magnets viel stärker sein kann als der andere, stellen wir uns ferner vor, es existiere in den kleinsten Teilchen eines jeden Körpers eine ähnliche spezifische Unipolarität, infolge welcher bei den einen der positive, bei den anderen der negative Pol vorherrscht, so werden wir recht gut begreifen können, wie die Elektrizität in den Körpern vorhanden sein kann und worin ihre elektrochemischen Eigenschaften bestehen. Die Körper sind also elektropositiv oder elektronegativ, je nachdem der eine oder der andere Pol darin vorherrscht.

Aber diese spezifische Unipolarität erklärt nicht allein alle Phänomene. Wir sehen, dass sich zwei elektronegative Körper, wie der Sauerstoff und der Schwefel, auf eine viel innigere Art mit einander verbinden, als z. B. der Sauerstoff und das Kupfer, obgleich letzteres elektropositiv ist. Der Verwandtschaftsgrad der Körper hängt demnach nicht allein von ihrer spezifischen Unipolarität ab, er muss aber hauptsächlich von der Intensität ihrer Polarität im allgemeinen abgeleitet werden. Gewisse Körper sind einer intensiveren Polarisation fähig, als andere, und müssen daher ein stärkeres Bestreben haben, die Elektrizität zu neutralisieren, welche in ihren Polen verteilt ist, das heisst einen grösseren Verwandtschaftsgrad als die anderen Körper, sodass dieser letztere eigentlich in der Intensität der Polarisation besteht. Daher verbindet sich der Sauerstoff eher mit dem Schwefel als mit dem Blei; denn wenn auch die beiden ersteren dieselbe Unipolarität haben, so neutralisiert doch der positive Pol des Schwefels eine grössere Quantität von negativer Elektrizität in dem vorherrschenden Pole des Sauerstoffs, als der positive Pol des Bleies neutralisieren kann.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Ueber die Frage der Widerstandsänderung von wässerigen Salzlösungen durch Bestrahlung. Kurt Regner. (Physikalische Zeitschrift 4. 30. 862).

Die Resultate, die Verfasser bei seinen Untersuchungen erhielt, sind durchweg abweichend von denen, die **Cunningham** in den Proceedings of the Cambr. Phil. Soc. 11. 1902 publizierte und bei denen für Bestrahlung mit einem an ultravioletten Strahlen reichen Lichtbogen eine äusserst geringe Vermehrung der Leitfähigkeit, die stets unter 1 Prozent lag, sich ergab. Stärkere Wirkungen erhielt **Cunningham** mit Röntgenstrahlen; die Zunahme betrug z. B. bei **Hofmanns** Violett je nach der Konzentration 3,44 bis 3,7 %, bei kolloidalem Silber 0,8 % und bei ammoniakalischer Silberchloridlösung 0,25 %. Verfasser hat bei gleicher Versuchsanordnung, die so war, dass eine Widerstandsänderung von 0,1 % noch mit Sicherheit hätte gemessen werden können, folgende Resultate erzielt: bei Bestrahlung von gesättigter Kochsalzlösung und gesättigter Sublimatlösung war ein Einfluss der Bestrahlung auch nur andeutungsweise **nicht** nachzuweisen. Röntgenstrahlen ergaben in Lösungen von $NaCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CuCl_2$, $BaCl_2$, $HgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $UO_2(NO_3)_2$ in keinem Falle eine Widerstandsänderung, die 0,1 % erreicht hätte. Das gleiche ergab sich inbezug auf Kathodenstrahlen bei konzentrierten Lösungen von $NaCl$, KCl, $BaCl_2$, $UO_2(NO_3)_2$. Die Untersuchungen darüber, ob die Leitfähigkeit fluoreszierender Lösungen während der Fluoreszenz eine andere ist, als in nichtleuchtendem Zustande ergab gleichfalls das Resultat, dass weder bei Lösungen von Fluorescein, noch

bei solchen von Eosin, und zwar sowohl konzentrierten, wie verdünnten, eine Aenderung der Leitfähigkeit festgestellt werden konnte, die 0,1% betragen hätte. N. —

Beitrag zur Chemie des Schwefels. Moissan. (Compet. rend. 137. 547.)

Verfasser untersuchte die Verhältnisse der Oxydation des Schwefels bei Temperaturen, die unter der Entflammungstemperatur desselben liegen. Er vermochte hierbei den Nachweis zu führen, dass die Oxydation des Schwefels tatsächlich beireits bei Temperaturen, die sehr erheblich unter seinem Siedepunkt liegen, erfolgt, und dass sie schon bei 100° sehr erheblich ist, und sogar bei gewöhnlicher Temperatur in messbarem Grade stattfindet. Die geschilderten Verhältnisse ergaben sich für alle bekannten Schwefelsorten. Im allgemeinen hat sich ergeben, dass die Geschwindigkeit der Oxydation des Schwefels ein Faktor der Temperatur ist, und dass sie um so langsamer erfolgt, je niedriger diese ist. N. —

Ueber den aktiven und inaktiven Zustand zweier identischer Kohlenelektroden in feuerflüssigen Elektrolyten. J. Härdén. (Physikal. Zeitschr. 4. 20 n. Zeitschr. Elt.-Wien.)

Verfasser fand, dass zwei Kohlenstäbe in schmelzendes Chlorcalcium getaucht, eine Potentialdifferenz gegeneinander aufwiesen, trotzdem sie mit keiner fremden Stromquelle vorher in Verbindung waren. Die Höhe der beobachteten Spannungsdifferenz widersprach der Annahme von Thermoströmen, die durch verschiedene Qualitäten der Kohlenstäbe hätten entstehen können. In gleicher Weise wurde demgemäss auch eine Potentialdifferenz beobachtet, wenn die beiden Kohlenstäbe aus einem Stücke geschnitten wurden, das — um Verunreinigungen auszutreiben — vorher auf 1800° C erhitzt worden war. Wurden diese Kohlenstäbe in einen Porzellantigel mit von der Gebläseflamme erhitztem Chlorcalcium eingehängt, so zeigte das Galvanometer, sobald das Salz zu schmelzen anfing, einen der Richtung nach fortwährend wechselnden Ausschlag, weil beide Elektroden in Aktion getreten waren, nach kurzer Zeit aber trat eine stetige Aktivität der einen Elektrode ein, so dass der Ausschlag stetig nach der einen Seite hin stattfand.

Die Potentialdifferenz stieg mit der Temperatur, erreichte bei 650° C 0·15 V und begann dann wieder zu sinken.

Die Erscheinung zeigt sich auch bei Verwendung von Calciumnitrat als Elektrolyt, obgleich etwas schwächer. Die beobachtete Potentialdifferenz scheint unabhängig von der Hohe des Schmelzpunktes der angewendeten Salze; denn bei Bleichlorid wurde bei der Schmelztemperatur von 360° C eine Spannung von 0·35 V erreicht.

Der Verfasser vermutet, dass beim Erhitzen von z. B. Chlorcalcium die Kohle sich mit dem Chlor verbindet, dass die eine Kohlenelektrode durch die Verschiedenheit der Temperatur mehr Chlorionen aufzunehmen befähigt ist und dadurch die beobachtete Potentialdifferenz verursacht. Thatsächlich war bei dem Versuche eine Elektrode in höherem Grade angegriffen als die andere. n.

Die leichten Aluminium-Legierungen. Joseph W. Richards. (Eng. and Mining Journ. 76, 508 n. Chem. Ztg. Rep.)

Chrom härtet Aluminium stark, diese Legierungen behalten auch ihre Härte beim Erhitzen oder Anlassen. Man empfiehlt einen Zusatz von 2,3%; bei 11% wird die Legierung brüchig. Titanlegierungen sind schwer herzustellen und sind ausser Gebrauch. Mangan bis zu 5% macht die Legierung hart; zusammen mit Nickel und Kupfer entsteht die härteste leichte Aluminiumlegierung. Das Mangan wird in Form einer reichen, im elektrischen Ofen hergestellten Aluminium-Manganlegierung eingeführt. Zinn macht Aluminium weisser und leichter lötbar. Aluminium-Silberlegierungen sind hart, fest, weisser als Aluminium, nehmen und behalten besser die Politur; sie werden zu Tischgeräten verarbeitet. Aus Nickel-Aluminiumlegierungen hat sich noch nichts machen lassen. Die Nickel-Aluminiumlegierungen des Handels sind solche aus Nickel, Aluminium und Kupfer. Für Walzzwecke enthalten sie 2—5% Cu+Ni, wovon der grössere Teil Kupfer ist. Der Einfluss von Wolfram ist noch nicht genau festgestellt; Aluminium mit wenig Wolfram findet für Militärartikel Verwendung. Aluminium mit 2—3% Neusilber gibt eine feste zähe Legierung. Legierungen mit Magnesium bis 10% sind in Europa in Gebrauch. Zusatz von Zink zu Aluminium ist das billigste und wirksamste Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Bis zu 15% Zink sind die Legierungen schmiedbar, bei Guss kann bis 33% Zink zugesetzt werden, letztere Legierung ist immer noch sehr fest; aber weniger widerstandsfähig gegen Stoss als Legierungen mit weniger Zink. Legierungen bis zu 15% Zink können gewalzt und gezogen werden. Verfasser gibt noch Vorschriften für die Herstellung. Man schmilzt zuerst Aluminium ein und setzt dann das andere Metall zu unter Bedeckung mit Kohle. Vor allem muss eine Ueberhitzung vermieden werden. Beim Walzen und Verarbeiten müssen die Werkstücke öfter wieder erhitzt werden, da die Legierungen beim Verarbeiten härter werden. Das Walzen soll bei 150—200° erfolgen. n.

Neues Thermoelement. A. Heil. (Elektrot. Anz. 1904. 7. 90.)

Eine Beschreibung desselben findet sich in der »Frankfurter Zeitung«. Bei der Bedeutung, die den Arbeiten des bekannten Verfassers zukommt, entnehmen wir derselben (zugleich nach einer Notiz des »Elektrot. Anz.« 1904. 7. 90) die nachfolgenden Daten:

Eine Prüfung der Spannungsreihe der Metalle ergab namhafte Abweichungen von den Angaben der Lehrbücher. Nach einigen besseren Her-

stellungsbedingungen der Säule bezweckenden Arbeiten erreichte Verfasser bei seiner neuen Thermosäule mit Gasheizung eine beliebige Stromstärke bei einem Nutzeffekt von 140 Watt totaler Energie für jedes cbm Leuchtgas von etwa 4900 Kalorien Heizwert. Der Verbrauch an Kalorien für die Erzeugung einer Wattstunde ist bei den geringen Energiemengen der Thermosäule sonach kleiner als bei einer durch Dampfkraft angetriebenen kleinen Dynamomaschine. In der Versuchsanstalt des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. wurde festgestellt, dass bei einer aus 12 Elementen zusammengesetzten Heil'schen Thermosäule die Leistung im Nutzstromkreise bis zu 4,6 Watt betrug bei einem Gasverbrauche von 17 l für die Wattstunde, während eine aus 66 Elementen bestehende Gülcher'sche Thermosäule im Nutzstromkreise eine Leistung von 4,14 Watt bei einem Gasverbrauche von 48 l für die Wattstunde aufwies. Die Stromstärke betrug in ersterem Falle bis 9 Ampère, in letzterem Falle stark 2 Ampère, die Spannung etwa 0,5 bezw. 2 Volt. Auch die Dimensionen und Gewichte, sowie das Verhalten beim Anheizen waren bei der Heil'schen Thermosäule erheblich günstiger als bei der Thermosäule von Gülcher. Der Erfinder teilt nun mit, dass er seine Thermosäule in Verbindung gebracht hat mit einem Stubenofen, welcher neben der Erwärmung des Zimmers als Nebenprodukt beträchtliche Elektrizitätsmengen zu liefern imstande ist. Diese Strommengen können entweder direkt oder durch Vermittelung aufgeladener Akkumulatoren für Beleuchtungszwecke verwendet werden. Auch ist jede Gefahr bei einem zufälligen Kurzschluss ausgeschlossen, da der thermoelektrische Ofen immer nur die gerade erforderliche Energiemenge liefert, so dass die Leitung nicht ins Glühen geraten kann. Es wird nun abzuwarten sein, fügt der Referent hinzu, inwieweit die schon von Faraday versuchte und von zahllosen anderen Erfindern mit mehr oder weniger Erfolg fortgesetzte Ausnutzung der Verbrennungswärme der Kohle für die direkte Stromerzeugung für geringe Energiemengen ohne Zwischenschaltung des Wärmemotors praktisch anwendbar sich erweist. Die Sache ist jedenfalls wichtig genug, um zu Versuchen mit dem Heil'schen thermoelektrischen Ofen anzuregen.
N.

Die Kohlenbatterie. Jone. (West. Electr. X. 504).

Gefäss aus Stahl; metallisches Zink als positive Elektrode; Kohle in einem Diaphragma aus Kohle als negative Elektrode, als oxydierende Substanz Quecksilber, als Elektrolyt Aetzkali bei 160° C. Bei Stromabgabe entsteht Zinnoxyd am Boden des äusseren Gefässes und metallisches Quecksilber im Diaphragma, das mittelst Hebers entfernt und mit Salpetersäure behandelt wird. Aus dem Nitrat wird durch Glühen Oxyd, aus den freiwerdenden Säuredämpfen wieder Säure gewonnen. Zinnoxyd wird durch Kohle zu Zinn, die freiwerdende Wärme zur Umwandlung des Quecksilbers in Oxyd und Regenerierung der Salpetersäure verwendet. Wirkungsgrad der Zelle 85—90%, Verbrauch an Zinn 1,36 kg pro PS/St. E. M. K. 1,06 V; Zelle mit 6,9 l Flüssigkeitsinhalt hat 0,02 Ω inneren Widerstand bei 23 A. Der Wirkungsgrad inbezug auf die chemische Energie der Kohle soll 66% betragen. N. —

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung eines radioaktiven Metallüberzuges. — Dr. Richard Sthamer und Richard Kasch in Hamburg. — D. R. P. No. 139326.

Der radioaktive Bestandteil des aus der Pechblende oder aus ähnlichem Material gewonnenen Wismuts wird durch Eintauchen von Metallen in eine Lösung von Salzen des radioaktiven Wismuts oder elektrolytisch niedergeschlagen.

Verfahren zur Reduktion von Indigo. — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. — D. R. P. No. 139567.

Das elektrolytische Verfahren zur Herstellung von Indigweiss oder von Indigküpen besteht darin, dass man Indigo in Gegenwart von erwärmten Sulfitlösungen der Elektrolyse unterwirft. Bei diesem Verfahren dient das Sulfit bezw. das aus diesem entstehende Hydrosulfit als Ueberträger der Reduktionswirkung, wie es auch bei dem Verfahren des französischen Patents 312469 der Fall ist; hier ist aber Zink das primäre reduzierende Agens, während in dem neuen Verfahren der elektrische Strom die Reduktion bewirkt.

Die Bedeutung des Verfahrens beruht darauf, dass es in einfachster Weise die Reduktion des Indigo gestattet und ein Indigweisspräparat bezw. eine Indigküpe liefert, die direkt rein sind bezw. ein Minimum von Salz enthalten.

Verfahren zum Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen vermittelst des elektrischen Lichtbogens. — Firma Hugo Bremer in Neheim a. d. Ruhr. — D. R. P. No. 139594.

Der mit dem Ueberzug zu versehende Gegenstand wird an den negativen Pol einer elektrischen Stromquelle angeschlossen, während der andere Pol mit einer leitenden Elektrode verbunden ist, an deren Spitze das zu übertragende Metall sich befindet und als Ausgangspunkt des zu bildenden Davy'schen Lichtbogens benutzt wird. Bei längerem Bestehenlassen des Lichtbogens zwischen diesen beiden Elektroden wird man bemerken, dass von dem Metall der positiven Spitze dorthin, wo der Lichtbogen seinen Ausgangspunkt an der negativen Elektrode genommen hat, Atome hinübergeführt worden sind, die sich mit dem negativen Pol verbinden. Da eine dauernde Wirkung in dieser Richtung eintritt, so hängt es nur von der

Dauer ab, um die Dicke des Niederschlages zu bestimmen.

In gleicher Weise werden auch andere Stoffe und Gase sich auf die negative Seite hinüberführen lassen, wenn sie nur in dem auf der positiven Seite verdampfenden Material enthalten sind.

Sammlerelektrode aus neben- oder übereinander angeordneten gerippten Streifen von leitendem Stoff. — Adolf Wilde in Glinde b. Hamburg. — D. R. P. No. 139 630.

Die Sammelelektrode besteht in bekannter Weise aus neben- oder übereinander angeordneten gerippten Streifen von leitendem Stoff, welche mehr oder weniger dicht aneinander liegen. Die Rippen verlaufen in gebrochenen bezw. geschweiften Linien und bestehen aus einem mittleren, schräg ansteigenden Rippenteil *b* bezw. *c* und zwei durch diesen verbundenen, wagerecht bezw. mehr oder weniger geneigt verlaufenden Rippenteilen *d*. Ferner kreuzen sich die auf der einen Streifenseite liegenden, ansteigenden Rippenteile *b* mit den auf der anderen Streifenseite liegenden *c*, während die Rippenenden *d* der einen Streifenseite sich mit


Fig. 209.


Fig. 210.

denen der anderen ganz oder teilweise decken. Die sich deckenden Rippenteile oder Rippenenden *d* können durch Zwischenräume *g* von einander getrennt sein.

ALLGEMEINES.

Die Geschäfte des Kaiserlichen Patentamtes haben in den letzten Jahren eine bedeutende Steigerung erfahren. Während im Jahre 1902 im ganzen 27 565 Patente angemeldet wurden, dürfte dieses Jahr mit einer Gesamtziffer von 29 000 Anmeldungen abschliessen. Für das Jahr 1904 ist die Zahl der voraussichtlichen Anmeldungen im Reichshaushalts-Etat auf 30 000 beziffert. Die Zahl der Warenzeichen Meldungen betrug 1902 11 168 gegen 9924 im Jahre 1901 und wird sich in diesem Jahre auf rund 12 000 stellen. Mit der ersten Vermehrung der Geschäfte des Patentamtes hat sich die Notwendigkeit herausgestellt, neben den bisherigen fünf Direktorenstellen noch eine sechste zu schaffen. Der Etat bezeichnet diese Vermehrung als ein unabweisbares Bedürfnis. Von den gegenwärtigen 5 Direktorenstellen des Patentamtes sind 4 mit Juristen und 1 mit einem Techniker besetzt. Eine neue Direktorenstelle soll geschaffen werden. Dem neuen Direktor soll hauptsächlich die Aufgabe zufallen, den Präsidenten in den das technische Personal betreffenden Angelegenheiten, sowie in den allgemeinen technischen Angelegenheiten der Behörde, welche wegen der nahen Beziehungen des Patentwesens zur Industrie und Technik mehr und mehr an Bedeutung gewinnen, zu unterstützen. Von den hauptamtlichen Mitgliedern sind gegenwärtig 72 technische Mitglieder für die Bearbeitung der Patentanmeldungen vorgesehen. Der äussere Geschäftsumfang und die Arbeit in der technischen Vorprüfung infolge des starken Anwachsens des Prüfungsstoffs haben wiederum so erheblich zugenommen, dass diese Kräfte zur Bewältigung der Arbeitslast nicht ausreichen. Es ist die Vermehrung der technischen Mitglieder um 9 notwendig. In den beiden Abteilungen für Warenzeichen sind gegenwärtig neben den beiden Vorsitzenden 5 rechtskundige und 5 technische etatsmässige Mitglieder vorhanden, dazu kommen 5 juristische Hilfsreferenten. Es ergiebt sich die Notwendigkeit, die gesetzliche Organisation der Abteilungen unter Verminderung der Hilfskräfte, die nur in beschränktem Maasse an der Tätigkeit eines Mitgliedes herangezogen werden können, durch Einführung weiterer Mitglieder zu verstärken. Für 1904 sind zwei neue Stellen für rechtskundige Mitglieder erforderlich.

Zulassung elektrischer Messgeräte zur Beglaubigung. Auf Grund des § 10 des Gesetzes, betreffend die elektrischen Maasseinheiten, vom 1. Juni 1898 ist das folgende System elektrischer Messgeräte zur Beglaubigung durch die elektrischen Prüfämter im Deutschen Reiche zugelassen worden: Flügelzähler für Gleichstrom, hergestellt von der Aktiengesellschaft Siemens & Halske in Berlin und von den Siemens-Schuckert-Werken in Nürnberg. Das System hat das Zeichen sS 41 erhalten, welches auf den Messgeräten anzubringen ist.

Zollbehandlung abgenutzter Akkumulatorenkasten aus Hartgummi im Ausbesserungsverkehr. Der Bundesrat hat beschlossen, dass die Zolldirektivbehörden ermächtigt werden, für abgenutzte Akkumulatorenkasten aus Hartgummi, die aus dem Ausland zur Ausbesserung eingeführt und vormerkweise behandelt, demnächst aber als nicht mehr ausbesserungsfähig befunden worden sind, auf Antrag bei nachgewiesener Identität die Zollbehandlung als Abfälle zu genehmigen, sofern die Kasten unter amtlicher Aufsicht zertrümmert werden.

Bekanntmachung, betreffend die Eichung von chemischen Messgeräten. Auf Grund des Artikels 18 der Maass- und Gewichtsordnung hat die Kaiserl. Normal-Eichungskommission folgende Vorschriften erlassen:

Als weitere Gattung der in der Bekanntmachung vom 26. Juli 1893 (Reichsgesetzbl., Beilage zu No. 30) aufgeführten Messgeräte zum Gebrauch für chemische Analyse wässeriger Flüssigkeiten werden Vollpipetten mit Einteilung am Ansaugrohr oberhalb der den Raumgehalt abgrenzenden Marke zur Eichung zugelassen.

Die Einteilung muss mit der Grenzmarke der Pipette beginnen und nach oben fortschreiten. Die Grenzmarke ist mit 0 zu bezeichnen. Der Gesamtraumgehalt des mit Einteilung versehenen Abschnitts darf nicht mehr als ein Zwanzigstel des Raumgehalts der Pipette selbst betragen.

Der Abstand des obersten Striches der Einteilung von der Mündung des Ansaugrohrs soll mindestens 50 mm betragen.

Inbetreff der Einteilung selbst, der Bezifferung und der Fehlergrenzen gelten die allgemeinen Vorschriften für Messpipetten, wobei als Gesamtraumgehalt der Inhalt des eingeteilten Abschnittes des Ansaugrohrs anzusehen ist. Die Einteilung für einen Raumgehalt von weniger als 1 Kubikzentimeter erfolgt in 0,01 oder

0,02 Kubikzentimeter. Als Fehlergrenze für Einteilungen, die insgesamt einen Raumgehalt von weniger als 1 Kubikzentimeter umfassen, gilt die für Messpipetten zu 1 Kubikzentimeter Sollraumgehalt vorgeschriebene. Die Stempelung geschieht wie bei Vollpipetten ohne Einteilung, die Gebührenberechnung gleichfalls wie bei solchen Vollpipetten unter Zuschlag einer Gebühr von 20 Pf.

Ueber die ausserordentlich lange Brenndauer einer Glühlampe entnehmen wir dem »Elektrot. Anz.« folgende Notiz: Vom hiesigen Elektrizitätswerk ist am 16. Juni 1901 in einer unterirdischen Transformatorenstation für Ventilationszwecke eine Glühlampe von 32 HK 120 Volt Wechselstrom in horizontaler Lage montiert worden, seitdem ständig in Betrieb gewesen und brennt heute noch. Dieselbe wurde am 16. Dezember v. J. einer Prüfung unterzogen und dabei konstatiert, dass der Wattverbrauch nur 98 Watt betrug, während die Lichtstärke auf 9 HK gesunken war. Die Brenndauer der Lampe betrug also vom 16. Juni 1901 bis 16. Dezember 1903 rund 21 800 Stunden. Die Lampe wurde s. Zt. von der Firma Siemens & Halske in Berlin geliefert.

Städt. Elektrotechnisches Amt, Karlsruhe.

Bereits früher hatte der »Elektrot. Anz.« von einer Glühlampe mit 14 000 Stunden Brenndauer berichtet. Die Glühlampe mit der längsten Lebensdauer scheint aber eine Lampe zu sein, von der Prof. Dr. F. Teichmüller, Karlsruhe, in der gleichen Zeitschrift berichtet und die 27 545 Stunden brannte!

Eine Warnung vor dem Studium der Elektrotechnik erlässt ein älterer Elektro-Ingenieur in der »Köln. Ztg.«: Etwa zehn Jahre sind es her, als die Elektrotechnik ihren geradezu beispiellosen Siegeslauf begann. Waren bis dahin die Versuche der Nutzbarmachung der elektrischen Energie für Beleuchtungs- und Kraftzwecke, sowie für Traktion verhältnismässig vereinzelt gewesen, war man bis dahin nur in grösseren Städten an die Errichtung von Elektrizitätswerken herangegangen, so entstanden damals allerorten private und städtische Elektrizitätsanlagen. Insbesondere nahm das elektrische Strassenbahnwesen einen ungeahnten Aufschwung. Die bestehenden Pferdebahnlinien wurden für elektrischen Betrieb eingerichtet, denn die elektrische Traktion steht nicht allein technisch höher, sondern ist auch wirtschaftlicher als der animalische Betrieb. Gleichzeitig fand man in dem dreiphasigen Wechselstrom, dem Drehstrom, eine geradezu ideale Stromart zur Kraftübertragung. Im Anfange dieser Aera genügte begreiflicherweise die Zahl der vorhandenen technischen Kräfte bei weitem nicht. Die Bezahlung der Elektro-Ingenieure war besser als in den übrigen Zweigen des Maschinenbaues, was viele bereits in der Praxis stehende Maschinen-Ingenieure veranlasste, sich dem neuen, verheissungsvollen Zweige zuzuwenden. Da kam Anfang 1900 der Rückschlag, der von allen Industrien die Elektrotechnik wohl am härtesten traf. Denn die beispiellose Entwicklung in kurzer Zeit hatte auch einen ebenso beispiellosen Optimismus gezeitigt, die Unternehmungslust hatte gerade der Elektroindustrie ein nach Hunderten von Millionen zählendes Kapital zugeführt. Gesellschaften, die im Jahre 1892 noch keine 5 Millionen Aktienkapital gehabt hatten, wiesen acht Jahre später 50 Millionen und mehr auf. Ueppig war die Saat der Gründungen emporgeschossen; man kapitalisierte, überkapitalisierte, zum Teil in ganz sinnloser, unrentabler Weise, ohne überhaupt daran zu denken, dass in absehbarer Zeit ein Stillstand, geschweige denn ein Rückschlag eintreten könne. Natürlich wurde nun ein ganzes Heer von Ingenieuren brotlos. Nichtsdestoweniger erfolgen immer noch neue Nachschübe von der Hochschule. Wie diese jungen Leute in den nächsten Jahren unterkommen wollen bei der schon grossen Zahl älterer, erfahrener Ingenieure ohne feste Anstellung, muss in der That als ein Rätsel bezeichnet werden. Eine flüchtige Berechnung des Verfassers lehrt ihn, dass der Bedarf an Kräften in der Elektro-Industrie, selbst wenn die angebrochenen besseren Zeiten fortdauern sollten, auf allermindestens fünf Jahre aus dem vorhandenen Bestande gedeckt ist.

GESCHÄFTLICHES.

Preisliste. Die deutschen Elektrizitätswerke zu Aachen, Garbe, Lahmeier & Co., A.-G., senden uns ihre neueste Preisliste über Gleichstrommaschinen. Dieselbe enthält eine grosse Anzahl von Typen für die verschiedensten Zwecke, insbesondere auch solche, wie sie für elektrochemische Zwecke der verschiedensten Art geeignet sind. Wir empfehlen diese Liste, die seitens der Firma Interessenten gerne zugesandt wird, der Beachtung unserer Leser.

Isolatorenwerke München, Müller & Eppner, München. Gegenstand des Unternehmens ist die Fabrikation und Verwertung von Isolierprodukten zu elektrischen und anderen Zwecken. Gesellschafter sind die Herren Robert Müller, Kaufmann, und Ernst Eppner, Diplom-Ingenieur, beide in München, Lindwurmstr. 133/II.

In Toronto (Canada) ist eine neue Gesellschaft, die Stark T. L. und P. System Limited gegründet worden, welche, ausgerüstet mit einem Kapital von einer Million Dollars, die Stark'schen Patente ausbeuten will, nach denen Telegraph, Telephon, Licht und Kraft für elektrische und technische Anlagen aller Art von einer Quelle aus und durch dieselbe Leitung mit Strom gespeist werden.

Internationale Ausstellung zu Paris (August bis November 1904 im Grand Palais der Champs Elysées). Wir machen unsere Leser darauf aufmerksam, dass eine Anzahl von Klassen dieser Ausstellung der Physik und Chemie, sowie deren Anwendungen in der Industrie gewidmet sind. Es sind dies die Klassen: Mechanische Konstruktionen, Elektrizität, Chemie und Metallurgie, Elektrochemie und Elektrometallurgie, physikalische Chemie. — Bis zur vollständigen Organisation dieser Klassen sind alle Anfragen zu richten an Herrn Adolf Minet, Herausgeber der Zeitschrift »Elektrochimie«, Paris, 37 Rue de Berne, oder an die Verwaltung: Paris, Rue de Moulins 3.

Akkumulatoren - Werke System Pollak, Frankfurt a. M. Die Generalversammlung genehmigte die mit 1 057 000 Mk. Verlust abschliessende Liquidationsbilanz und beschloss die Verlegung des Sitzes der Gesellschaft nach Berlin.

Akkumulatoren-Werke System Tribelhorn, G. m. b. H., Eschweiler. Gegenstand des Unternehmens ist die Herstellung und der Vertrieb von elektrotechnischen Artikeln, insbesondere der Fortbetrieb des zu Dobnu-Dresden bestehenden, dem Ingenieur J. Grünfeld gehörigen Fabrikgeschäfts, welches durch Vertrag vom 30. November 1903 auf Herrn Fritz Neumann zu Eschweiler übergegangen ist, sowie die gewerbliche Verwertung der den Akkumulatorenwerken, Aktiengesellschaft in Olten-Schweiz, gehörenden Patente und sonstigen Schutzrechte, betreffs welcher zwischen der genannten Firma und Herrn Fritz Neumann am 30. November 1903 ein Lizenzvertrag abgeschlossen ist. Das Stammkapital beträgt 100 000 Mk. Geschäftsführer ist Herr Fritz Neumann, Fabrikant in Eschweiler.

ZUR GESCHICHTE DER ELEKTROLYSE DES WASSERS.

Im Jahrgang IV, No. 30, S. 865 der »Physikalischen Zeitschrift« weist Edm. Hoppe darauf hin, dass nicht Simon, sondern Ritter die Priorität für die Erkenntnis gebühre, dass bei der elektrolytischen Wasserzersetzung nur reiner Wasserstoff und Sauerstoff entsteht und dass die Alkalibildung, die vorher beobachtet wurde, von Verunreinigungen herrührt. Ich habe in meinem Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Kassel eingehend dargelegt, auf Grund welcher Arbeiten Simon die Priorität zuzuerkennen sei. Selbstverständlich waren mir, wie auch aus den Veröffentlichungen in der „Elektrochemischen Zeitschrift«, Jahrgang X, Heft 3 und ff. hervorgeht, die Arbeiten Ritter's genau bekannt, aber eben deswegen muss ich umsomehr an der Ansicht festhalten, dass einzig und allein Simon es war, der den ersten unzweifelhaften Beweis erbracht und der es zum ersten Mal klar und deutlich ausgesprochen hat, dass bei der Zersetzung von Wasser nur reiner Wasserstoff und Sauerstoff entsteht und dass die Alkalibildung auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Was von den Ritter'schen Arbeiten im allgemeinen zu halten ist, habe ich in der »Elektrochemischen Zeitschrift«, Jahrgang X, Heft 8, S. 179, Spalte 2, Zeile 10 von oben und ff. ausgesprochen. In ihnen mischen sich Wahrheit und Dichtung, richtige Beobachtung und Phantasiegebilde in krauser Reihe durcheinander; zu unterscheiden, was von seinen vielen Behauptungen stichhaltig ist und was nicht, vermag wohl niemand mehr. Er hat so viel behauptet, dass man ihm schliesslich die Priorität für eine ganze Anzahl von Tatsachen zuerkennen könnte. Das Urteil seiner Zeitgenossen und das der Nachwelt geht einstimmig dahin, dass Ritter ein Phantast war und dass vielen seiner Angaben durchaus zu misstrauen ist. Wollte man alle die dahingehenden Urteile zusammenstellen, so liessen sich mit den betreffenden Zitaten ganze Spalten anfüllen, ja sogar Ostwald, dessen Rede im Jahre 1894 Hoppe zitiert, weist in seinem Werke: »Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre« trotz aller sonstigen Vorliebe für Ritter an vielen Stellen auf seine oft etwas zu weit gehende geistige Regsamkeit hin. Für den Historiker ist also Ritter eine Quelle von sehr zweifelhafter Güte und in keinem Falle sind seine Angaben so unanfechtbar, dass man sie als Grundlagen für die Geschichtsschreibung benutzen darf. Wollte man dies tun, so würde man in einen Fehler verfallen, den der Historiker unter allen Umständen vermeiden muss. Dass aber demjenigen, der die Verhältnisse der Wasserzersetzung zum ersten Mal in klarer und unanfechtbarer Weise erforscht hat, also Simon, auch unter allen Umständen die Priorität zugesprochen werden muss, das kann für den, der nicht an einer besonderen Vorliebe für Ritter leidet, sondern der sich auf einen rein objektiven Standpunkt stellt, keinem Zweifel unterliegen.

Wenn wir nun aber die Arbeiten Ritter's über die elektrolytische Wasserzersetzung selbst etwas näher betrachten, so finden wir hier eine solche Fülle von Widersprüchen, dass es grosser Mühe bedarf, die Tatsachen klar festzustellen. Zunächst hat Ritter vor Simon im Jahre 1801 im wesentlichen nur den von Hoppe richtig angeführten Versuch gemacht; er ist aber bei diesem auf die Frage der Verunreinigungen, auf die es doch in erster Linie ankommt, gar nicht eingegangen, sondern hat, wofür ich mir statt anderer Hoppe selbst als Quelle zu zitieren gestatte (Hoppe, Die Akkumulatoren für Elektrizität, 1898, S. 6), lediglich geschrieben, »dass er Wasserstoff und Sauerstoff einzeln auffange und dass er sie beide rein erhalte. Ja, er hat auch die Probe der wirklichen Wasserzersetzung zuerst gemacht, er leitete beide Gassorten in ein Gefäss, verpuffte sie hier durch den Funken und erhielt so das Wasser wieder, welches er erst zersetzt hatte.« So schreibt Hoppe! Wir wollen darauf, was eine »wirkliche Wasserzersetzung« ist, hier nicht näher eingehen und auch nicht darauf hinweisen, dass »wirkliche Wasserzersetzungen« schon vor Ritter von anderen gemacht wurden, sondern wollen an Stelle des oben zitierten Hoppe'schen Schlusses hier den hersetzen, den Ritter selbst im Jahre 1801 aus seinen verschiedenen Versuchen über Wasserzersetzung zog. Da sich aber wie wir schon Eingangs erwähnten, aus Ritter's Schriften alles Mögliche herauslesen lässt, und da wir, wenn wir eine Stelle aus diesen auswählen, vielleicht des Mangels an Objektivität geziehen werden könnten, so zitieren wir zwei andere Geschichtsschreiber, von denen der eine gewiss als objektiv gelten kann und von denen der andere eher den Ansichten Hoppe's zuneigt, nämlich Kopp und Ostwald.

Kopp schreibt (Geschichte der Chemie, Bd. II, 1845, S. 278): »Ritter schloss hieraus (aus dem Versuch zur Wasserzersetzung 1801), Sauerstoff sei Wasser mit negativer, Wasserstoffgas sei Wasser mit positiver Elektrizität verbunden; eine Ansicht, welche bei der rasch voranschreitenden Erkenntnis des Galvanismus sich bald unhaltbar zeigte. In ihrer Aufstellung sehen wir den letzten Versuch, die Zusammensetzung des Wassers zu leugnen.«

Ostwald, der von Ritter's Versuch, durch den die elementare Natur des Wassers erwiesen werden sollte, sagt: »Ritter hat hier, wie ihm das nicht selten geschah, auf eine nicht hinreichend sorgfältig untersuchte Erscheinung weitgehende theoretische Schlüsse gebaut und im Eifer des Schliessens versäumt, sich der Festigkeit der Unterlagen seines theoretischen Gebäudes zu vergewissern« (Elektrochemie, S. 126) führt auf der folgenden Seite (S. 163) wortlich folgendes an: »Auch Ritter ist später (!) auf diese Frage zurückgekommen und hat (Gilbert's Annalen VIII, 32, 1801) die Unrichtigkeit seiner Beobachtung zugegeben. Dagegen erklärte er, dass man seinen Versuch nur richtig aufzufassen brauche, um das gleiche Resultat, dass das Wasser bei diesem Versuch nicht in seine Bestandteile gespalten werde, zu erhalten.«

Und daraus soll also für Ritter ein Anspruch auf Priorität in Bezug auf die richtige Erkenntnis der Verhältnisse bei der elektrolytischen Wasserzersetzung abgeleitet werden!

Die Vermutung, dass das Alkali und die Säure bei der Wasserzersetzung vielleicht von Verunreinigungen des Wassers herrühren können, stellt Ritter zum ersten Male in einem Briefe an Gehlen auf, indem er sich über die Arbeiten Pacchianis auslässt. Dieser Brief ist veröffentlicht in Gehlen's Journal für die Chemie und Physik I. 36, 1806 — also volle fünf Jahre, nachdem die Arbeiten Simon's erschienen waren! Wo bleibt also die Priorität Ritter's in Bezug auf diesen Punkt, ganz abgesehen davon, dass Ritter selbst dann noch schreibt, »dass bisher gerade das reinste Wasser am wenigsten Säure und Natron gegeben habe«? Also auch im Jahre 1806 war es ihm noch nicht gelungen, säure- und alkalifreies Wasser zu erhalten!

Berlin, Januar 1904. Dr. Albert Neuburger

Für die Redaktion verantwortlich Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

X. Jahrgang. **Heft 12.** **März 1904.**

EIN VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON KOHLENCHLORIDEN.

Von *F. J. Machalske.*

Das Verfahren besteht darin, dass eine Mischung von kohlenhaltiger Substanz, einer Chlorverbindung und einem Reagens, welches sich mit der Basis der Chlorverbindung vereinigen kann, auf hohe Temperatur erhitzt wird, und zwar am besten vermittelst eines elektrischen Ofens. Das aus seiner Verbindung freiwerdende Chlor vereinigt sich mit dem erhitzten Kohlenstoff: das entstehende Kohlenchlorid wird entweichen und lässt sich kondensieren. Am besten besteht die Charge aus einer Mischung von zerkleinertem Koks, Natriumchlorid und Quarzsand. Die Charge muss frei von Wasser sein, und die Atmosphäre im Ofen darf keine oxydierenden Wirkungen ausüben. Durch Veränderung der Mischungsverhältnisse der Bestandteile der Charge lassen sich verschiedenartige Kohlenchloride darstellen.

Ein geeigneter Ofen zur Ausführung des Verfahrens ist in beifolgender Figur 211 gegeben, welche einen vertikalen Axialschnitt darstellt. Natürlich ist dieser Ofen nur zur Veranschaulichung bestimmt, und ist das Verfahren keineswegs auf seine Verwendung beschränkt.

Der Ofen besteht aus einer Wand 1, aus feuerfestem nichtleitendem Material, wie z. B. Ofenziegeln, mit einer Verkleidung 2 aus Magnesiaziegeln. Kohlenelektroden 3 gehen durch feuerfeste nichtleitende Muffen 4, die in den Seiten des Ofens angebracht sind und in denen die Elektroden sich verstellen lassen. Eine zur Beschickung dienende Oeffnung 5 mit geeignetem Verschluss geht durch die Oberwand hindurch. Eine Austrittsröhre 6 für die Kohlenchloride geht vom Oberende des Ofens aufwärts. Eine Ablassöffnung 7 führt aus dem unteren Teile der Ofenkammer.

Nach der beliebtesten Arbeitsmethode wirkt eine Charge 8, bestehend aus einer wasserfreien Mischung von zerkleinertem Koks, Natriumchlorid und reinem Kieselsand, in den Ofen eingebracht so, dass dieselbe die Enden der Elektroden umgiebt. Hierauf wird ein elektrischer Strom zwischen den Elektroden und durch die Charge hindurch geschickt, welcher die Mischung auf eine zur Bewirkung der Reaktion genügende Temperatur erhitzt. Es ist wahrscheinlich, dass die hohe Temperatur zunächst das Natriumchlorid zum Schmelzen bringt, und dass der Kiesel hierauf mit dem geschmolzenen Chlorid in Reaktion tritt und Chlor freimacht, welches sich sodann mit dem glühenden Koks vereinigt und Kohlenchlorid erzeugt. Das so entstehende Chlorid wird durch das Austrittsrohr 6 in einen Kondensator oder eine Kammer befördert und der geschmolzene Rückstand durch die Ablassöffnung entfernt. Luft muss während des Betriebes aus dem Ofen vollständig ausgeschlossen sein.

Durch Abänderung der Mischungsverhältnisse der Charge lassen sich verschiedenartige Kohlenchloride erzeugen. Typische Reaktionen sind durch folgende Gleichungen dargestellt:

1) $4\,NaCl + 2\,SiO_2 + C = CCl_4 + Si(ONa)_4 + Si$

2) $6\,NaCl + 2\,SiO_2 + 4\,C = C_2Cl_4 + C_2Cl_2 + [Si(ONa)_4 + Na_2Si]$

3) $6\,NaCl + 3\,SiO_2 + 2\,C = C_2Cl_6 + [2\,(SiNa_2O_3) + Na_2Si]$.

Schwefelchlorid lässt sich gleichzeitig mit Kohlenchlorid erzeugen, indem man der Charge Schwefel zufügt. Eine typische Reaktion für diesen Fall lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

4) $6\,NaCl + 2\,SiO_2 + C + 3\,S = CCl_4 + S_2Cl_2 + [Si(ONa)_4 + Na_2Si]$.

Aus diesen Reaktionen lässt sich entnehmen, dass die Kieselsäure zur Bindung der Basis der Chloridverbindung dient.

Man wird bemerken, dass die zur Darstellung von Kohlenchloriden verwandte Charge von der zur Darstellung von Siliciumkarbiden benutzten durchaus verschieden ist; bei letzterer wird ja eine kleine Menge Natriumchlorid der Mischung von Kohle und Quarz beigefügt, um als Flussmaterial zu dienen und die Masse porös zu machen. Bei diesem Verfahren wird die Chlorverbindung in viel grösseren Verhältnissen benutzt und ist ein Hauptbestandteil der Beschickung, wie sich aus den die Reaktionen darstellenden Gleichungen ergibt. Die für dieses Verfahren erforderliche Temperatur ist auch niedriger als die, welche zur Darstellung von Kohlensilicium nötig ist, und liegt unterhalb von 2000° C. Ein elektrischer Strom von 500 Ampères bei einer Potentialdifferenz von 60 Volt ist für einen Ofen üblicher Grösse ausreichend. Die Darstellung von Kohlensilicium beansprucht nach Acheson eine Temperatur, die über 4000° F. liegt, und die nach Moissan dazu genügt, Kohlenstoff und Kieselsäure zum Verdampfen zu bringen.

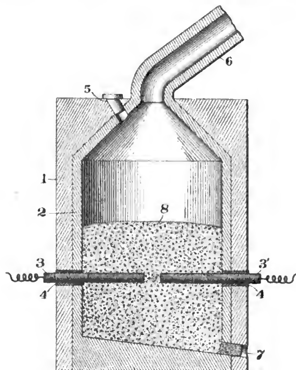


Fig. 211.

DIE ELEKTROCHEMISCHEN ANLAGEN AM POLYTECHNIKUM ZU BOROUGH.

Von *F. M. Perkin.*

Seit fast 4 Jahren wird am Polytechnikum zu Borough das Studium der Elektrochemie getrieben. Das ursprüngliche Laboratorium war recht klein — es bestand nur aus dem Präparationszimmer des Auditoriums — und enthielt nur für vier Studenten Arbeitsplätze. Es wurde nun ein neues Laboratorium eingerichtet, über das ich kurz berichten möchte.

Der Arbeitsstrom wird von 12 Akkumulatorzellen vom E.P.S.-Typus geliefert, welche eine Kapazität von 80 Ampère-Stunden besitzen. Die Zellen werden von der Dynamomaschine des Instituts geladen und stehen mit einer auf Schiefer montierten Schalttafel in Verbindung, von welcher aus der Strom an drei besondere Stromkreise verteilt wird.

Stromkreis 1 ist mit Arbeitsplätzen für 3 Studenten versehen, während Stromkreis 2 für 5 Studenten eingerichtet ist und der dritte Stromkreis für 5 Studenten Anschlüsse besitzt und auch einen Plattierungselektrolyten für Versuchszwecke liefert. Dieser Elektrolyt von einer Kapazität von etwa 5 Gallonen ist auch für andere experimentelle Arbeiten in recht grossem Massstabe eingerichtet.

Jeder Stromkreis ist mit einem Strommesser und einem Voltmeter ausgerüstet. Die von der Firma Nalder Bros. & Thomson gelieferten Instrumente sind mit Nebenschlusswiderständen für hohe und niedrige Ablesungen versehen. Die Strommessskala für niedrige Ablesungen geht von 0 bis 2 Amp. und ist in Hundertstel eingeteilt; die-

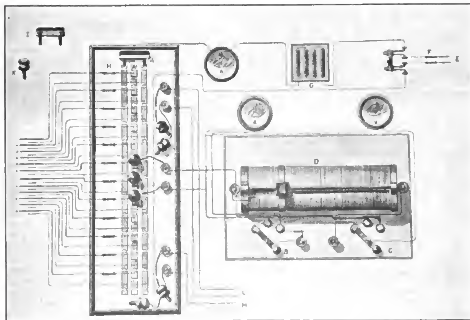


Fig. 212. Skizze der Anlage.

A = Ampèremeter.
B = Schalter für das Ampèremeter.
C = Schalter für das Voltmeter.
D = Regulierwiderstand.
E = Leitung zur Dynamomaschine.
F = Sicherung.
G = Ladewiderstand.
H = Sicherung.
J = Kontakt zur Paralellschaltung.
K = Kontakt zur Serienschaltung.
L = erster Stromkreis.
M = zweiter Stromkreis.
V = Voltmeter.

hohe Ablesungsskala reicht von 0 bis 20 Amp. und ist in Zehntel geteilt; die Voltmeterablesungen gehen auf der niedrigen Skala von 0 bis 3 in Zehnteln, für hohe Ablesungen von 0 bis 30 Volt und sind in halbe Volt eingeteilt. Es wäre besser gewesen, wenn man die niedrige Skala für 0 bis 5 Volt eingerichtet hätte, da es oft auch bei analytischen Arbeiten vorkommt, dass die elektromotorische Kraft, die man genau kennen will, höher als 3 Volt ist.

Jeder Arbeitsplatz ist mit einem besonderen System von Klemmschrauben und einem festen Widerstand von ungefähr 20 Ohm versehen. Die Widerstände sind zusammen mit Umschaltern für Strom- und Voltmeter auf einer emaillierten Grundplatte aus Schiefer montiert und gerade oberhalb der Bänke an der Wand befestigt. Vermittelst des einen Ausschalters ist der Praktikant imstande, die Strommesserablesung vorzunehmen, und wenn er dies gethan hat, auszuschalten und die Elektrolyse fortzusetzen, ohne das Instrument ständig eingeschaltet zu halten; der Widerstand des Strommessers ist sehr klein und kann vernachlässigt werden. Ein zweiter Umschalter für das Voltmeter ist in ähnlicher Weise eingerichtet, und auf diese Weise können verschiedene Praktikanten, ohne sich gegenseitig im Arbeiten zu stören, dieselben Instrumente benutzen und vermeidet man die mehrfache Anbringung dieser kostspieligen Apparate.

Die Schalttafel ist so eingerichtet, dass die Zellen entweder in Serie oder parallel oder aber teils in Serie und teils parallel zu schalten sind. Ausserdem kann, wenn auch nur 12 Zellen vorhanden sind, doch die ganze Zahl an den einen Stromkreis, 10 an einen anderen und schliesslich 8 an den dritten angeschlossen werden, und alle Stromkreise können doch zu gleicher Zeit zu benutzen sein. Natürlich lässt sich, wenn dies wünschenswert erscheint, auch eine kleinere Anzahl in irgend einem Stromkreise benutzen. Selbstverständlich müssen alle an einem und demselben Stromkreise arbeitenden Praktikanten auch ein und dieselbe Anzahl Zellen benutzen, doch lässt sich mit Hilfe von eingeschalteten Widerständen die Stromstärke, welche sie zu benutzen wünschen, regulieren. Auf dem Diagramm ist die Anordnung des Schaltbrettes und die Art der Verbindung desselben mit den Akkumulatoren, sowie auch die Art der Verteilung des Stromes an die einzelnen Stromkreise zu erkennen.

Aus dem keiner weiteren Erklärung benötigenden Diagramm ersieht man, dass in alle Zuleitungsdrähte von der Batterie eine Sicherung eingeschaltet ist, wodurch der Apparat vor Beschädigung bei etwaigen Kurzschlüssen geschützt ist.

Die Zellen brauchen nicht gerade oft nebeneinander geschaltet zu werden, und in Anlagen, wo es nicht wünschenswert erscheinen sollte, derartige Einrichtungen zu haben, könnte die Schalttafel dadurch, dass man nur eine Reihe von Oeffnungen anordnet, sehr erheblich vereinfacht werden. Dadurch würde natürlich auch die ganze Tafel bedeutend billiger zu stehen kommen. Auf der Zeichnung sind zwei Zellen in Serie an den Stromkreis No. 2 angeschlossen abgebildet. Wenn der Strommessschalter nach dem mit »on« (»eingeschaltet«) bezeichneten Knopf hingeschoben wird, so geht der Strom durch die Zersetzungszelle hindurch, welche mit den beiden Endklemmen in Verbindung steht, aber nicht durch den Ammeter. Wenn man nach »Ammeter Reading« hinüberschaltet, so geht der Strom durch den Strommesser hindurch. Sobald der Praktikant seine Ablesung vorgenommen hat, schaltet er wieder auf »on« zurück und arbeitet mit ausgeschaltetem Instrument weiter. Das Voltmeter, das natürlich nebengeschaltet ist, ist so eingerichtet, dass es nicht nur die Arbeits-Potentialdifferenz, sondern auch die elektromotorische Kraft an den Polen des Stromkreises messen kann. Wenn daher der Praktikant den Widerstand des äusseren Stromkreises kennt, so ist er imstande, den Widerstand des Bades zu berechnen.

Die Widerstände. — Die Widerstände bestehen aus isoliertem, auf mit Asbest bedeckten Messingröhren aufgewickeltem »Platinoid«-Draht. Der Vorteil der Aufwickelung auf Röhren besteht darin, dass ein Luftstrom durch dieselben hindurchgeht und zum Kühlerhalten des Widerstandes dient. Der Kontakt ist ein doppelter Schleifkontakt; die Verbindung mit dem Widerstande wird in der Weise hergestellt, dass man von der Ober- und Unterfläche der Drähte die Isolierung entfernt. Jedes Instrument besitzt einen Widerstand von etwa 20 Ohms und verträgt einen Strom von ungefähr 3 Amp. ohne ungehörige Erwärmung. Ein idealer Widerstand lässt sich bei niedrigem Preise schwer herstellen. Mit einem Widerstande, wie dem hier beschriebenen, bietet es keine Schwierigkeit, den Strom um einen sehr kleinen Bruchteil eines Ampère zu vermindern; wenn es jedoch darauf ankommt, einen Strom von beträchtlicher Dichte durchzuleiten und dabei doch zugleich die Stromstärke um kleine Bruchteile eines

Ampère zu verringern oder zu erhöhen, so wird das Instrument unhandlich und die Herstellungskosten bedeutend.

Um stärkere Ströme zu leiten, ist der eine Stromkreis mit einem Widerstand versehen, welcher aus isolierten Stücken Kupferstreifen besteht, die fest aneinander geklemmt und vermittelst Spiralen aus Platinoiddraht in Serie verbunden sind. Der Widerstand wird vermittelst eines Schleifkontaktes reguliert. Dieser Widerstand leitet, ohne allzu warm zu werden, Ströme von 4 bis 5 Ampères. Eine sehr geeignete Methode, um den Strom zu verringern, besteht in der Anwendung eines Flüssigkeitswiderstandes. Als solchen kann man einen einfachen Glastrog benutzen, der verdünnte Schwefelsäure enthält und mit zwei Bleiplatten als Elektroden versehen ist; der Widerstand wird dann in der Weise reguliert, dass man die beiden Bleiplatten gegen einander verschiebt. Der einzige Einwand, der sich gegen diese Widerstandsform erheben lässt, ist der, dass, wenn der Strom stark ist, die Lösung sehr heiss wird und verdampft.

Wechselstrom. — Zuleitungsdrähte von der Strassenleitung sind in das Laboratorium geführt worden; der Wechselstrom wird zum Betriebe eines kleinen Motors benutzt. Letzterer wird für Kraftzwecke verwandt, u. z. beim Umrühren etc., sowie zum Polieren und Brünieren von zu plattierenden Gegenständen.

Der Wechselstrom wird nach vorheriger Geradrichtung auch zum Laden der Akkumulatoren und auch zu Gleichstromarbeiten benutzt, wenn hohe Potentialdifferenzen erforderlich sind. Bei späterer Gelegenheit gedenke ich die zum Geradrichten des Wechselstromes benutzte Methode zu beschreiben.

Hörsaal. — Der Hörsaal ist zum Demonstrieren elektrochemischer Methoden eingerichtet. Zwei Leitungsstangen, welche den Strom von sechs Akkumulatoren herleiten, gehen vorn am Vorlesungstisch entlang und stehen mit Stiftschaltern an vier Punkten in Verbindung. Mit Hilfe dieser Schalter lässt sich der Strom, der in irgend einem der vier Versuche benutzt wird, an einem Strommesser nachweisen, welcher am Rahmen der schwarzen Tafel befestigt ist; in ähnlicher Weise verbindet ein anderer Schalter die Anschlussklemmen mit einem Voltmeter. Diese Instrumente haben ganz offene Vorderseiten und sind von allen Teilen des Hörsaales aus zu sehen. Die Schaltvorrichtung ist so ziemlich dieselbe wie die im Elektrochemischen Laboratorium angewandte und auf der Skizze illustrierte.

Die Kurse. — Nur Studenten, welche bereits Vorkenntnisse in der Chemie und Physik besitzen, dürfen an den elektrochemischen Kursen teilnehmen.

Im Laboratorium beginnen die Studenten in der Weise, dass sie enen Kursus in elektrolytischer Analyse und anorganischer Synthese durchmachen. Wie es sich gezeigt hat, lässt sich die Analyse mit der Synthese zugleich behandeln. Der anorganische Teil des Kursus besteht in der Darstellung von Persulfaten, Ueberschwefelsäure, Kaliumchlorat und Perchlorat, Hypochloriten, Bleiweiss und Chromgelb, der Abscheidung von Metallen in Masse und anderen Darstellungen, die sich von selbst ergeben. Hierauf folgt ein Kursus in organischer Synthese, der mit der Elektrolyse organischer Säuren beginnt, worauf die elektrolytischen Reduktionsmethoden folgen, wie z. B. die Reduktion von Nitro-Verbindungen, Ketonen etc., sowie elektrolytische Oxydationsmethoden, z. B. von Jodoform, Purpurogallin, Anthrachinon.

Sobald die Praktikanten obigen Kursus durchgemacht haben — der hier nur kurz skizziert worden ist —, erhalten sie alle möglichen Anregungen zur Ausführung von Untersuchungen.

Während die Praktikanten im chemischen Laboratorium arbeiten, erwartet man von ihnen, dass sie zugleich in der physikalischen Abteilung eine Vorlesung über Elektrizität und Magnetismus und über elektrische Messungen hören.

Ich habe Herrn Dr. Henderson und Herrn W. Rawlings für ihre freundliche Unterstützung beim Entwerfen der Schalttafel, sowie für andere freundlichst erteilte Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1903.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Hilfsapparate.

Welchen günstigen Einfluss das Graphitieren durch Erhitzen auf die Haltbarkeit der Kohlenelektroden hat, haben die im letzten Jahresbericht geschilderten Versuche von F. Foerster gezeigt. In grossem Mass-

stab führt diese Operation der Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs in Graphit die International Acheson Graphite Comp. aus. Dieser Gesellschaft ist ein Verfahren patentiert worden (D. R. P. 133592)[124]), bei welchem durch die Anordnung der zu graphitierenden Kohlenstäbe senkrecht zur Stromrichtung besonders die Oberfläche der Kohlen in Graphit übergeführt und dadurch Strom erspart wird. Interessante Angaben über die Herstellung der Elektrodenkohlen, besonders neuer Fabrikationsdetails, sind in der Zts. f. E., IX, 260 veröffentlicht. — Bekanntlich verbrennen die bei elektrischen Schmelzprozessen verwendeten Kohlenelektroden sehr rasch. O. Vogel sucht dies zu verhindern, indem er auf den Kohlenstäben einen Ueberzug aus Silicium oder Borcarbid herstellt (D. R. P. 137436)[125]).

Als widerstandsfähigstes Anodenmaterial ist das Platin besonders in seiner Legierung mit Iridium noch unersetzt. Um bei dem hohen Preise dieser Metalle nicht zu grosse Werte für die Anoden zu installieren, hat man ausserordentlich dünne Platinfolien verwendet. Die Herstellung haltbarer Elektroden aus solcher Platinfolie ist W. C. Heraeus patentiert worden (D. R. P. 132588)[126]). Angaben darüber finden sich in der Elektrotechn. Rundschau, 20, X und in dieser Zeitschr., X, 38.

Eine aus einzelnen Lamellen mit Zwischenlagen von nicht- oder schlechtleitendem Material bestehende Anode hat Maurice d'Andrimont erdacht (D. R. P. 133350)[127]). Von K. W. Fraissinet rührt eine originelle Vorrichtung zum Einspannen von Elektroden in flaschenhalsähnlichen Gefässöffnungen her, welche sich an die bekannten Kapselverschlüsse der Bierflaschen anlehnt (D. R. P. 128915)[128]), Ch. O. Cowper-Coles erteilt Elektroden dadurch rasche Umdrehung, dass er an der Elektrodenwelle ein Schaufelrad befestigt, welches durch den unter Druck zugeführten Elektrolyten in Rotation versetzt wird (D. R. P. 130827)[129]). Durch eine besondere Befestigungsweise der Anoden an sich drehenden Anodenwellen vermeiden S. Marxsohn und H. Welte (D. R. P. 132000)[130]) das Eindringen von Elektrolyt zwischen Welle und Hülse. Ferner konstruierten die beiden einen Aufhänger für galvanische Operationen mit einem an seinen Unterteil drehbar gelagerten Warenhaken (D. R. P. 132613)[131]). Einen Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischem Kupfer, welcher aus einer halbzylinderförmigen Bleiplatte und einem Diaphragma aus Pergamentpapier besteht, hat L. de Torrès y Quevedo patentiert erhalten (D. R. P. 137315)[132]).

Poröse Körper zur Herstellung von sehr widerstandsfähigen Diaphragmen erzeugen Ch. Combes und A. Bigot (D. R. P. 136273)[133]) durch Formen und Brennen von Eisenoxyd mit Kieselsäure und Thonerde. — Ueber die für elektrochemische Betriebe so wichtigen Pumpen und andere Vorrichtungen, wie zum Abdampfen von Lösungen etc. macht D. H. Browne[134]) aus seinem Erfahrungsschatz sehr interessante Mitteilungen.

Ein neues Galvanometer, bei welchem ein als Stromleiter dienender versilberter Quarzfaden in einem starken magnetischen Feld liegt und bei Stromdurchgang abgelenkt wird, wird von W. Einthoven[135]) beschrieben. R. Heilbrun hat zu theoretischen Zwecken ein elektrolytisches Galvanometer konstruiert[136]). Dasselbe besteht aus einer Spule aus Gummischlauch oder Glasrohr, welche mit 30 prozentiger Schwefelsäure gefüllt ist und mit ihren Enden in Schwefelsäurenäpfe taucht. Eine neue voltametrische Wage, welche vor den bisher bekannten manche Vorzüge aufweist, haben H. Paweck und W. Burstyn[137]) angegeben. Bei dieser voltametrischen Wage wird die für den galvanotechnischen Prozess erforderliche Elektrizitätsmenge dadurch begrenzt, dass man auf einer an einem Wagebalken hängenden Kupferplatte, welche als Kathode eines gleichzeitig mit dem galvanischen Bad betriebenen Kupfervoltameters dient, eine dem gewünschten Metallniederschlag (Silber) äquivalente Menge Kupfer zur Abscheidung bringt. Bei Erreichung des gewählten Gewichts wird der Strom direkt unterbrochen. Dadurch, dass bei der erwähnten Konstruktion kein Strom durch die Schneiden der Wage fliesst und die Unterbrechung des Stromes nicht an empfindlichen Kontakten eintritt, ist diese Wage ganz besonders dauerhaft. W. Pfanhauser jr.[138]) hat an seiner voltametrischen Wage einige Verbesserungen angebracht, um die Genauigkeit derselben zu

[124]) Diese Zeitschr. X, 128.
[125]) Diese Zeitschr. X, 40.
[126]) Diese Zeitschr. X, 83.
[127]) Diese Zeitschr. X, 84.
[128]) Diese Zeitschr. IX, 199.
[129]) Diese Zeitschr. IX, 272.
[130]) Diese Zeitschr. X, 18.
[131]) Diese Zeitschr. X, 83.
[132]) Diese Zeitschr. X, 40.
[133]) Diese Zeitschr. X, 40.
[134]) Diese Zeitschr. IX, 261.
[135]) Arch. Neerl., 6, 625, Beibl. 27, 194.
[136]) Zts. f. E. IX, 111.
[137]) Diese Zeitschr. IX, 183.
[138]) Zts. f. E. IX, 668.

erhöhen. In einem Artikel[139]) weist Pfanhauser die Angriffe Langbein's über eine frühere Konstruktion Pfanhauser's zurück, wogegen Langbein[140]) repliziert.

Der elektrolytische Gleichrichter von Modon ist von Hospitalier[141]) einer Messung unterzogen worden, woraus sich ergiebt, dass er Spannungen bis 140 Volt aufnimmt. Bei dem der Fabrik elektrischer Apparate Dr. M. Levy und E. Ruhmer patentierten elektrolytischen Stromunterbrecher für Wechselstrom (D. R. P. 129432)[142]) wird anstelle einer Bleielektrode eine solche aus Aluminium benutzt, um nur Ströme einer Richtung zu erhalten.

Das Problem der direkten Umwandlung von Wärme in Elektrizität beschäftigt die Erfinder in wachsendem Massstabe. Léon Bénier (D.R.P. 132924)[143]) hat eine thermoelektrische Batterie konstruiert, bei welcher pulverförmige oder geschmolzene Körper als Elektromotoren wirken. E. Hermite und Ch. F. Cooper stellen thermoelektrische Säulen unter Verwendung von Schwefelkupfer und Messing her. Um einen guten Kontakt des Schwefelkupfers mit dem Messing zu erzielen, wird ein Kupferdraht um eine Messingstange gewickelt und beide um einen Kupferbarren, worauf man das Ganze in Schwefeldampf bringt. Das auf dem Kupfer entstehende Schwefelkupfer wird auf diese Weise innig mit dem Messing verbunden (D. R. P. 133903)[144]). Zur Herstellung homogener Röhren von Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente erhitzen die beiden Erfinder starke Kupferdrähte in Schwefeldampf und lösen den unveränderten Kupferkern heraus (D. R. P. 129563)[145]). Nach einem weiteren Verfahren werden Barren von Schwefelkupfer für den Aufbau von Thermosäulen durch Giessen von Schwefelkupfer, Behandeln desselben mit Schwefel und Glühen unter Luftabschluss bergestellt, wobei gleichzeitig ein Zusatz von Schwefeleisen gemacht werden kann, um das Produkt gegen oxydierende Einflüsse widerstandsfähiger zu machen (D. R. P. 132476)[146]).

W. Barnes hat einen Vakuumapparat konstruiert, welcher zur ununterbrochenen Elektrolyse solcher Lösungen dient, die dabei gasförmige Zersetzungsprodukte liefern[147]). Ein kurzer Patentauszug des D. R. P. 130049 über diesen Gegenstand ist in dieser Zeitschrift IX, 249 enthalten. Eine einfache Spannungsregulierung für Dynamomaschinen in elektrochemischen Laboratorien erörtet S. Maximowitsch[148]). Ein neues Widerstandsgefass zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten hat M. Cantor angegeben[149]).

Erwähnt sei noch, dass nach Untersuchungen, welche St. Lindeck[150]) ausgeführt hat, kleine Widerstände aus Manganinblech sich im praktischen Gebrauch wenig veränderten; nur solche, die äusseren chemischen Angriffe unterlagen, wiesen grössere Abweichungen von ihrem fruheren Widerstand auf.

Metallurgie und Galvanotechnik.

Auf dem Gebiete der Elektrometallurgie wendet sich das Hauptinteresse der Verarbeitung kupfer- und nickelbaltiger Legierungen oder Erze zu. Die bisher unternommenen Versuche, Kupfernickellegierungen elektrolytisch zu scheiden, schildert eingehend T. Ullke[151]), Besonders bespricht er die Verfahren von E. André, Basse und Selve, P. Rickell, Classen, Borchers, Ulke, Frasch, Höpfner und Dr. H. Browne, um sodann das von ihm erfundene Verfahren, welches mit U. S. A. P. 604699 patentiert wurde, des näheren zu erörtern. Dieses Verfahren besteht darin, dass die Kupfernickellegierung als Anode in Kupfersulfatlösung gebracht wird und die dadurch entstehende nickelbaltige Lösung von Zeit zu Zeit fortgenommen wird, um durch Krystallisieren eine Trennung des Kupfers vom Nickel zu erzielen. Bei dem Verfahren von A. Frasch (D. R. P. 131415)[152]) zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen wird die im Anodenraum gebildete Lösung von Salzen verschiedener Metalle durch eine Anzahl von Zersetzungszellen geleitet, wo die Metalle der Reihe nach zur Ausfüllung gebracht werden. Eine sehr ausführliche Beschreibung dieses ganzen Verfahrens mit Abbildungen bringt diese Zeitschrift X, 71. T. Ulke berichtet über die Geschichte und den augenblicklichen Stand der elektrolytischen Läuterung des Nickels[153]) und führt die in den verschiedenen Nickelwerken in Ausübung stehenden Verfahren an. Eine andere Abhandlung von T. Ulke[154]) betrifft die Fort-

[139]) Zts. f. E. IX, 860.
[140]) Zts. f. E. IX, 923.
[141]) L'ind. électr. 1903, 263. Diese Zeitschr. IX, 269.
[142]) Diese Zeitschr. IX, 199.
[143]) Diese Zeitschr. X, 83.
[144]) Diese Zeitschr. X, 146.
[145]) Diese Zeitschr. IX, 200.
[146]) Diese Zeitschr. X, 19.
[147]) Diese Zeitschr. IX, 205.
[148]) Zts. f. E. IX, 406.
[149]) Zts. f. E. IX, 922.
[150]) Zts. f. Instrumentenkunde 23, 1.
[151]) Diese Zeitschr. IX, 187 u. 215.
[152]) Diese Zeitschr. IX, 272.
[153]) Elektrochem. Industry 1, 208, diese Zeitschr. X, 104.
[154]) Eng. and Min. Journ. 75, 408.

schritte der ele .trolytischen Kupferraffination im Jahre 1902. Weiter schildert er[155]) die Raffination von silberhaltigem Blei nach dem Verlahren von Betts. Nach diesem Verfahren wird das silberhaltige Blei als Anode in ein Bad von kieselfluorwasserstoffsaurem Blei (8%) und Kieselfluorwasserstoffsäure (11%) eingehängt. Das Blei geht an der Anode in Lösung und wird kathodisch wieder in reiner Form niedergeschlagen, während das Silber und andere Metalle ungelöst bleiben. Ueber den von der Electric Lead Reduction Company zu Niagara-Falls ausgeführten Salom'schen Prozess der elektrolytischen Reduktion von Bleiglanz zu Schwammblei berichtet H. Becker[156]). P. G. Salom hat über dieses Verfahren von der Americ. Electrochem. Society[157]) einen Vortrag gehalten. Ueber die Ausführung der elektrolytischen Raffination des Goldes nach dem Wohlwill'schen Verfahren bei der Münze zu Philadelphia berichtet D. K. Tuttle[158]). Einige Ausstellungen über dieses Verfahren weist E. Wohlwill zurück[159]). Eine neue Idee zur elektrolytischen Gewinnung von Zink aus seinen Erzen veröffentlicht S. S. Sadtler[160]). Darnach wi d Zinksulfid durch elektrolytisch hergestellte Lösungen von Alkalihypochloriten unter Abscheiden von Schwefel in Lösung gebracht, die Lösung in den Kathodenraum und darauf in den Anodenraum eines Elektrolyseurs geleitet, in welchem ausser der Abscheidung des Zinks auch die Erneuerung der Hypochloritlösung stattfindet. Bei dem Verfahren L. Mond (D. R. P. 134862, U. S. A. P. 701215 u. 701216)[161]) zum elektrolytischen Niederschlagen von Zink geschieht das Verdichten desselben durch walzenförmige, gegeneinander drückende Kathoden, welche ausser der Drehung noch eine Bewegung in der Richtung der Achse ausführen. F. Isart gewinnt auf elektrolytischem Wege Antimon, indem er Grauspiessglanz mit Natriumsulfid auslaugt und die erhaltene Lösung in die Kathodenabteilungen eines Zersetzungsgefässes schickt, während in der Anodenabteilung sich Natriumhydroxyd befindet. Das Antimon scheidet sich als glänzender Ueberzug ab, an der Anode soll sich wieder Schwefelnatrium bilden, das zu neuer Auslaugung verwendet wird[162]). Nach dem Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen von W. Henneberg und H. Pape (D. R. P. 134244)[163]) werden die Metalle auf sich drehenden Kathoden niedergeschlagen und hierauf durch Eintauchen der Kathode in Quecksilber gelöst. A. Zamboni[164]) stellt Metallpulver und Metallverbindungen dar, indem er die Amalgame der Metalle durch Elektrolyse gewinnt und diese der Destillation in geeigneter Atmosphäre unterwirft. Ein Verfahren zur Gewinnung von Metallen, deren Verwandtschaft zu Chlor geringer ist als das des Natriums, ist der Società Italiana di Applicazioni Elektriche (D. R. P. 133508)[165]) patentiert werden. Nach diesem geschieht die Gewinnnng von Aluminium in der Weise, dass man geschmolzenes Natriumchlorid elektrolysiert, das dabei entstehende Chlor auf ein glühendes Gemisch von Aluminiumoxyd und Kohle einwirken lässt und aus dem gebildeten Aluminiumchlorid das Aluminium durch das bei der Elektrolyse entstandene Natrium freimacht. Eine Anzahl weiterer elektrometallurgischer Verfahren, besonders die neuen Eisengewinnungsverfahren, sind im Kapitel Pyroelektrochemie besprochen.

Auf galvanotechnischem Gebiete ist wenig neues zu berichten. Die Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung besteht nach dem Verfahren von H. G. Cassin (D. R. P. 133351)[166]) in der Entfettung der Gegenstände durch Benzin oder Terpentin, darauffolgendes Abreiben mit gemahlenem Bimsstein, Abwaschen mit reinem kaltem Wasser und Eintauchen in ein Bad von 1 kg Cyankalium auf 30 Liter Wasser. Nach dem Niederschlage des Metalls muss eine gute Spülung in kaltem Wasser erfolgen. Ein Verfahren zum galvanischen Metallisieren von Geweben, Leder u. dergl. in ihrer ganzen Dicke haben sich C. Danilewsky, St. Tourchaninoff, A. Danilewsky und V. d. Timonoff patentieren lassen. (D. R. P. 131060)[167]). M. Zirner (D. R. P. 131232)[168]) hat ein galvanisches Verfahren angegeben, Silbergegenständen ein holzartiges Aussehen zu verleihen. Einige praktische Erfahrungen über das Vernickeln von Fahrradbestandteilen sind in

[155]) Eng. and Min. Journ. 1902, 475.
[156]) L'Industrie electrochem. 7, 7, 1, diese Zeitschr. X, 82 u. 112.
[157]) Transact. of Ameri. Elektrochem. Soc. Philadelphia 1902, 87.
[158]) Electrochem. Industry 1, 157.
[159]) Zts. f. E. IX, 874.
[160]) Diese Zeitschr. X, 1.
[161]) Diese Zeitschr. X, 195
[162]) Rev. prat. de l'Electro. XII, 137, diese Zeitschr. X, 37.
[163]) Diese Zeitschr. X, 147.
[164]) Elettricità 22, 4, diese Zeitschr. X. 37.
[165]) Diese Zeitschr. X, 128.
[166]) Diese Zeitschr. X. 106.
[167]) Diese Zeitschr. IX. 272.

Erfindungen und Erfahrungen 30. 111 veröffentlicht, ausserdem ist in der gleichen Zeitschrift 30.518 eine Vernickelungsflüssigkeit, welche aus Nickelsulfat, Ammontartrat und Gerbsäure besteht, angegeben. Zur Kontaktgalvanisierung mit Aluminium hat André Darlay[169]) eine Anzahl von Bädern ausgearbeitet. Zum Verstählen von Kupfergalvanos verwendet H. V. Bertrand (D. R. P. 137325) ein Bad, welches durch Kochen von 1 kg Bromkalium, 5 kg Salmiak und 25 kg Wasser mit 5 kg Eisenfeilspänen hergestellt wird. Ueber die Elektrogalvanisierung, also das Ueberziehen von Eisen mit Zink auf elektrolytischem Wege, verbreitet sich in ausführlicher Weise eine Abhandlung von C. F. Burgers und C. Hambuchen.[170]) Beide Autoren haben auch eine für die Galvanotechnik besonders interessante Untersuchung über die physikalische Natur metallischer, durch Elektrolyse erzeugter Niederschläge veröffentlicht.[171]) H. van Beck[172]) schildert in einer Abhandlung über die Vorteile der Bewegung des galvanischen Bades die beim Durchrühren der Bäder während des Betriebes sich ergebenden Vorteile, welche besonders darin bestehen, dass hohe Stromdichten verwendet werden können, also der Niederschlagsprozess wesentlich beschleunigt und dadurch verbilligt werden kann. H. G. Zimmermann[173]) hat konstatiert, dass die Stromdichte, bei der ein galvanischer Niederschlag Staubform ist, proportional der Rotationsgeschwindigkeit ist. E. Jordis und W. Stramer berichten über Zersetzungen in cyankalischen Silberbädern.[174]) Ueber die Meisterkurse für Galvanotechniker im Gewerbebeförderungsdienst des k. k. Handelsministeriums in Wien macht H. Paweck[175]) interessante Mitteilungen. Er betont, wie wichtig es für den Galvanotechniker ist, sich die nötigen theoretischen und praktischen Kenntnisse in Elektrotechnik, Chemikalienkunde und Elektrolyse zu eigen zu machen, und schildert daraufhin den Lehrplan in diesen Fächern in kurzen Zügen. Weiter beschreibt er die Räume und Einrichtungen für den theoretischen und praktischen Unterricht an der Hand von Plänen und photographischen Aufnahmen.

[168]) Diese Zeitschr. IX. 272.
[169]) Diese Zeitschr. X. 146.
[170]) El. World and Eng. 1902, 421. Diese Zeitschr. IX. 195.
[171]) Elektrochem. Industry 1, 204. Elektrotech. Industrie 1903, 45, 355. Diese Zeitschr. X. 80 und 144.
[172]) Diese Zeitschr. X. 172.
[173]) Amer. Electr. 15. 229. Diese Zeitschrift X. 105
[174]) Zeitschr. f. E. IX. 572.
[175]) Diese Zeitschr. IX. 230.

Alkali-Industrie.

Ueber die in der Technik in Anwendung stehenden Verfahren der elektrolytischen Zerlegung von Chloralkalien zur Herstellung von Alkalihydroxyden, Hypochloriten und Chloraten kommen mehr und mehr Mitteilungen in die Oeffentlichkeit. So verbreitet sich E. Walker[176]) über den Hargreaves- und Bird-Prozess zur elektrolytischen Herstellung von Soda und Bleichpulver, wie er in Middlewich (England) ausgeführt wird, und bringt dazu eine Anzahl von interessanten Abbildungen. J. W. Richards[177]) macht Angaben über den Rhodin-Prozess, welcher von der Canadian Electrochemical Co. Ltd. am St. Mary River ausgeübt wird. Eine vergleichende Zusammenstellung der bei den einzelnen elektrolytischen Alkaliverfahren notwendigen elektromotorischen Kräfte, der erzielten Ausbeute, des Wirkungsgrades und der Kosten giebt J. B. C. Kershaw[178]). Weiterhin nennt er eine grosse Anzahl von Fabriken in welchen auf elektrolytischem Wege Alkali gewonnen wird, und schildert die dort in Anwendung stehenden Verfahren. Ein Verfahren der Darstellung von Alkalihydroxyden und Chlor auf schmelzflüssigem Wege, von welchem schon im vorigen Jahresbericht Mitteilung gemacht wurde, bespricht der Erfinder C. E. Acker in Transactions of the Americ. Electrochem. Soc. 1, 165[179]). Ueber die verschiedenen Apparate von Haas und Oettel für die Darstellung von Bleichlauge berichtet ein Artikel in dieser Zeitschrift X, 187.

Von neueren Verfahren sind folgende zu nennen:

Bei dem Apparat von E. Edser und M. Wildermann (D. R. P. 130118, E. P. 9803 vom Jahre 1902)[180]) zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode ist das Quecksilber in einer Reihe von übereinandergestellten Trögen enthalten, welche die Anode ringförmig umgeben und gleichzeitig den Elektrolysenraum trennen vom Amalgamzersetzungsraum. Nach ihrem Patent (U. S. A. P. 709971)[181]) bewirken sie eine schnellere Zersetzung des Analgams durch Anwendung von Kohlestückchen, welche teilweise elektrolytisch mit Metall überzogen sind. A. Wright

[176]) The Eng. and Min. Journ. 74, 816, diese Zeitschr. IX, 269.
[177]) Elektrochem. Industry 1, 85.
[178]) Electrician 50, 219 und 305.
[179]) Diese Zeitschr. X, 18.
[180]) Diese Zeitschr. IX, 249.
[181]) Electrochem. Industry 1902, 98.

(E. P. 26 868 v. J. 1902) verwendet zur Herstellung einer von allen Seiten vom Elektrolyt umspülten Quecksilberelektrode ein Platiniridiumdrahtnetz, welches so kleine Oeffnungen hat, dass das darüberfliessende Quecksilber nicht durchfallen kann. Es sei hier eingeschaltet, dass nach S. W. Walker und Ch. S. Paterson[182]) die Anwesenheit von Eisenverbindungen beim Amalgamverfahren sehr grosse Stromverluste ergiebt, indem sich das Alkalimetall aus dem Amalgam sofort wieder löst. Bei dem Glockenverfahren von W. Bein (D. R. P. 142 245) geschieht das Abziehen des Elektrolyten durch eine grössere Anzahl symmetrisch verteilter Abflussöffnungen, wodurch die Verzerrung der Grenzschicht verhindert wird. Um die Einwirkung des anodisch entwickelten Chlors auf die Kathodenlauge zu verhindern, wodurch immer grosse Stromverluste eintreten, verwenden H. Cuénod und Ch. Fournier (E. P. 12691 vom Jahre 1902) mehrfache Diaphragmen und lassen zwischen denselben alkalische Salzlösungen zirkulieren. Das sich dort in geringem Masse bildende Hypochlorit wird durch Zusatz von Kobaltioxyd sofort wieder zersetzt. Für die Alkalichloridelektrolyse schlägt D. H. Browne[183]) Bottiche aus Cement vor, deren Herstellung er beschreibt. Erwähnt sei noch ein Verfahren von A. Brochet und G. Ranson (D. R. P. 129 324)[184]) zur Gewinnung von Erdalkalihydroxyden, vornehmlich Bariumhydroxyd, welches darin besteht, dass eine wässerige Lösung des Sulfids in mit Diaphragmen ausgestatteten Zellen elektrolysiert wird.

Bei der Herstellung von Hypochloriten setzt die E. A. G. vormals Schuckert & Co. (D. R. P. 141372) Harz zu, welches infolge Bildung eines Ueberzuges von harzsauren Salzen die Reduktion des Hypochlorits an der Kathode möglichst verhindern soll. Zu einigen thatsächlichen Angaben in diesem Patent machen F. Foerster und E. Müller[185]) einige Bemerkungen. Bei dem Apparat von Schuckert & Co. (D. R. P. 141 724) zur Herstellung von Hypochlorit sind zwischen den elektrolytischen Zellen noch Abteilungen vorhanden, welche mit Heiz- bezw. Kühlvorrichtungen ausgestattet sind.

H. Ruthenburg (U. S. A. P. 739448) macht bei der Herstellung von Bleichlauge aus Natriumchlorid einen Zusatz von Calciumhydroxyd, wodurch die Bleichwirkung des entstehenden Hypochlorits erhöht und der Widerstand der Lösung vermindert werden soll. Nach Angaben von E. Walker[186]) verwendet G. J. Atkins zur Bereitung von Bleichlauge einen 3 m langen Halbcylinder mit Kohleausfütterung als Anode, in welchem sich ein kathodischer, verbleiter Holzcylinder dreht. Um bei ihren Apparaten für die Gewinnung von Bleichlauge das Auftreten von Nebenschlüssen durch die Laugenzirkulation zu verhindern, haben M. Haas und F. Oettel (D. R. P. 130 345)[187]) die Laugendurchflüsse von grosser Länge und kleinem Querschnitt gewählt. R. Threlfall und G. E. Wilson (D. R. P. 143 347) benutzen in ihrem Apparat für Kaliumchlorat eine aus 2 Teilen bestehende Kathode, einer Hauptkathode und einer kleinen Hilfskathode, welch letztere vom Elektrolyten durch ein Diaphragma getrennt ist. Dadurch bildet sich im Hauptgefäss eine grössere Menge unterchloriger Säure, welche die Bildung von Chlorat begünstigt. Die National Electrolytic Co. (D. R. P. 144 109) lässt die Anreicherung des Chlorats bei der Elektrolyse nur bis zu 3% gehen und erhält dadurch einen kontinuierlichen Prozess, bei welchem der Elektrolyt fortwährend durch die Apparate fliesst und in Kühlgefässen das gebildete Kaliumchlorat auskrystallisiert. Zur Herstellung von Natriumchlorat verwendet P. Lederlin (D. R. P. 136 678) eine sehr konzentrierte Natriumchloridlösung unter Zusatz von Bichromat, welche während der Elektrolyse durch Zusatz von Salzsäure dauernd etwas sauer gehalten wird, um vor allem die Elektroden zu schützen.

[182]) Transact. Amer. Electrochem. Soc. 3, 185.
[183]) Electrochem. Industry 1, 273.
[184]) Diese Zeitschr. IX, 199.
[185]) Zeitschr. f. E. IX, 583.
[186]) Eng. and Min. Journ. 74, 680.
[187]) Diese Zeitschr. IX, 250.

(Schluss folgt.)

DIE ENTWICKLUNG UND DER GEGENWÄRTIGE STAND DER ELEKTROCHEMIE.

Von *Dr. Albert Neuburger.* (Fortsetzung.)

Der Grad von elektrischer Polaritat der Körper, wenn diese wirklich nicht bloss in unserer Vorstellung existiert, scheint keine konstante Quantität zu sein, sondern hängt sehr von der Temperatur ab, durch welche er sich vermehrt, und durch deren Modifika-

tionen er Veränderungen erleidet. Man muss wohl unterscheiden zwischen der spezifischen Polarität der Körper und ihrer Polarisations-Kapazität, denn viele von ihnen, die bei gewöhnlicher Temperatur der Luft nur eine sehr schwache Polarität zu haben scheinen, erlangen bei der Rotglühhitze eine sehr starke, wie z. B. die Kohle. Andere dagegen haben eine sehr schwache Polarisation, welche ihren höchsten Grad bei niedrigeren Temperaturen erreicht, und einige verlieren sie selbst gänzlich bei höheren Wärmegraden, wie z. B. das Gold. Hierdurch begreifen wir es, wie es kommt, dass der Phosphor sich bei niedrigen Temperaturen oxydiert, während dabei die Kohle und der Schwefel keine Veränderung erleiden. Auch sehen wir dadurch ein, warum Körper, welche bei erhöhten Temperaturen Verbindungen bilden, die mit der grössten Kraft zusammenhalten, bei geringeren Hitzgraden gar keine Wirkung auf einander äussern, weil nämlich die zu ihrer Verbindung nötige Intensität von Polarisation nur bei höheren Temperaturen erregt wird. Wir können dadurch deutlich die Ursache einsehen, durch welche die Verwandtschaften der meisten Körper nur erst bei hohen Temperaturen wirksam zu werden anfangen. Ist die elektrochemische Neutralisation einmal vor sich gegangen, so kann sie nur durch elektrische Kräfte wieder aufgehoben werden, welche den Teilen ihre erste Polarität wiedergeben, auf dieselbe Weise, wie die Entladung der elektrischen Säule. Woher es komme, dass die Temperatur die elektrische Polarität erhöht, wissen wir nicht; aber es ist diese Erscheinung so oft beobachtet worden, als wir mit unseren Instrumenten eine polare Elektrizität haben entdecken und messen können, und dieser positive Beweis ist der Leitfaden für unsere Vermutungen hinsichtlich der Polarität der Atome.

»Corpora non agunt nisi soluta,« ist ein alter chemischer Spruch, welchen man so erklärte, dass die flüssigen Körper mit einer grösseren Oberfläche auf einander wirken. Dies ist richtig; aber die Oberfläche kann auch durch Pulvern vergrössert werden, ohne dass dadurch eine verhältnismässige Wirkung entsteht. Damit eine Verbindung zwischen polarisierten Partikeln vor sich gehe, müssen wenigstens die des einen Körpers beweglich sein und mit einer gewissen Leichtigkeit den anderen ihre entgegengesetzten Pole zuwenden können. Diese Beweglichkeit findet nun hauptsächlich in den Flüssigkeiten statt. Zwischen zwei festen Körpern geht auch keine Verbindung vor sich, oder wenigstens nur höchst selten; sie wird viel leichter bewirkt, wenn sich der eine derselben im flüssigen Zustande befindet, und noch viel leichter, wenn sie beide flüssig sind.

Da jedes polarisierte Atom einen der Intensität seiner Polarisation proportionalen Wirkungskreis haben muss, so folgt daraus, dass nur innerhalb dieser Sphäre die Vereinigung stattfinden kann, und dass, wenn die polarisierten Partikeln durch zu grosse Abstände von einander getrennt sind, sich ihre gegenseitige Wirkung verhältnismässig vermindert. Daher verbinden sich die flüssigen Körper leicht und fast bei allen Temperaturen. Die gasförmigen dagegen bedürfen meistens der Beihilfe der Wärme, und wenn sie verdünnt und folglich ihre Teilchen weiter von einander entfernt sind, so verlieren sie auch ihre gegenseitige elektrochemische Wirkung. So bedarf z. B. ein sehr verdünntes Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zur Entzündung und zum Fortbrennen eine viel höhere Temperatur, als wenn es dem atmosphärischen Drucke ausgesetzt ist, weil der Abstand zwischen den Sauerstoff- und Wasserstoff-Atomen ihren gewöhnlichen Wirkungskreis übersteigt.

Die elektrochemischen Eigenschaften der oxydierten Körper hängen fast immer ausschliesslich von der Unipolarität ihres elektropositiven Elementes, d. h. von ihrem Radikal ab; das Oxyd ist gewöhnlich elektronegativ in Beziehung auf andere Oxyde, wenn sein Radikal in Beziehung auf ihre Radikale negativ ist, und ebenso umgekehrt. Schwefelsäure z. B. ist gegen alle metallische Oxyde elektronegativ, weil der Schwefel gegen alle Metalle negativ ist. Die Oxyde von Kalium und Zink dagegen sind gegen alle oxydierte Körper elektropositiv, gegen deren Radikale Kalium und Zink positiv sind. Diese Thatsache, deren Ursache wir nicht erklären können, berichtigt eine unrichtige Idee über das sauermachende Prinzip, für welches man nach der antiphlogistischen Theorie den Sauerstoff hielt. Wir finden jetzt, dass es in dem Radikale der Säuren liegt, und dass der Sauerstoff darin eine so indifferente Rolle spielt, dass er ebenso gut in die Zusammensetzung der stärksten Salzbasen oder der elektropositiven Oxyde, als wie in die der stärksten Säuren oder der elektronegativen Oxyde eingeht. Bisweilen ist es indessen der Fall, dass ein positives Oxyd durch eine höhere Oxydation weniger elektropositive Eigenschaften erlangt, die es den elektronegativen näher bringen, wie z. B. das Zinnoxyd, die Mangansäure; aber bei den stärksten Basen, wie bei dem Kali und Natron, kann wohl ein hinzukommender Anteil Sauerstoff

die positive Reaktion zerstören, ohne aber doch eine negative hervorzubringen; und so entstehen die Superoxyde starker Salzbasen.

Wenn die nun angeführten Vermutungen eine richtige Idee von der Beziehung der Körper mit der Elektrizität darstellen, so folgt daraus, dass das, was wir chemische Verwandtschaft nennen, mit allen ihren Abänderungen nichts anderes ist, als die Wirkung der elektrischen Polarität der Partikeln, und dass die Elektrizität die erste Ursache aller chemischen Thätigkeit ist, dass sie die Quelle des Lichtes und der Wärme ist, die vielleicht nur Modifikationen davon sind, durch welche der Raum mit strahlendem Licht und mit Wärmestoff erfüllt wird, und dass sie sich durch verschiedene noch unbekannte Ursachen bald als Wärme, bald als verteilte Elektrizität offenbart, dass sie aber im letzteren Falle mit Hervorbringung von Licht und Wärme verschwindet.

Die Elektrizität, deren Natur uns noch unbekannt ist, und die mit keinem anderen innerhalb unserer Erfahrung liegenden Körper Analogie hat (wenn man das magnetische Fluidum ausnimmt, das zur Elektrizität in demselben Verhältnisse wie Licht und Wärme zu stehen scheint, indem die Elektrizität zu gleicher Zeit mit diesen magnetische Polarität hervorbringt), scheint also die erste Thätigkeits-Ursache in der ganzen uns umgebenden Natur zu sein. Ich übergehe mit Stillschweigen alle Hypothesen, zu welchen sie Veranlassung gegeben hat; sie könnten nur Vergleichungen mit anderen besser gekannten Körpern zum Grunde haben, mit denen sie übrigens keine Aehnlichkeit hat. Man nahm an, die Elektrizität sei eine vibrierende Bewegung in den Körpern, analog derjenigen, welche den Schall hervorbringt; man sagte, sie sei die den Körpern einwohnende primitive Kraft etc., aber keine von diesen Hypothesen hat über ihre Natur ein helleres Licht verbreitet, und alle haben mangelhafte Seiten gehabt. Man konnte einsehen, dass dies nicht die wahre Art sei, sich von diesem so merkwürdigen Agens eine Vorstellung zu machen.

Jede chemische Wirkung ist also ihrem Grunde nach ein elektrisches Phänomen, das auf der elektrischen Polarität der Partikeln beruht. Alles, was Wirkung der sogenannten Wahlverwandtschaft zu sein scheint, wird nur durch eine in gewissen Körpern stärker als in anderen vorhandene elektrische Polarität bewirkt. Wird z. B. die Verbindung AB durch den Körper C zersetzt, der zu A eine grössere Verwandtschaft hat als B, so muss C eine grössere Intensität von elektrischer Polarität als B haben; hierdurch entsteht vollkommenere Neutralisation zwischen A und C als zwischen A und B, welche von einer so grossen Temperatur-Erhöhung begleitet sein kann, dass Feuer erscheint. B erscheint dann wieder mit seiner ursprünglichen Polarität, die es durch die Vereinigung von A mit C erlangt. Wenn im Gegenteil von diesen drei Körpern A die schwächste Polarisation hat, so wird B durch C ebenfalls ausgetrieben werden, aber ohne bemerkbare Temperatur-Erhöhung, und nur allein durch das grössere Neutralisierungs-Bestreben von C, welches stärker polarisiert ist. Wenn sich zwei Körper, AB und CD, gegenseitig so zersetzen, dass sich daraus zwei andere Körper, AD und CB, bilden, so wird die elektrische Polarisation auf gleiche Weise in den letzteren Verbindungen besser neutralisiert sein, als in den ersteren. Ich werde weiter unten von den mitwirkenden Nebenursachen sprechen, wodurch die Wirkung nicht allein von dem Grade der Polarisation der Körper abhängt.

Ein Körper, der sich bald als elektropositiver, bald als elektronegativer mit anderen zu verbinden vermag, kann aus der ersteren Verbindung nur durch positivere Körper, und aus der zweiten nur durch negativere ausgetrieben werden; so kann der Schwefel aus der Schwefelsäure, worin er elektropositiv ist, durch noch positivere ausgetrieben werden; aber aus dem Schwefelblei, worin er elektronegativ ist, kann er nur durch Körper, die in Beziehung auf das Blei negativ und noch negativer als der Schwefel sind, ausgetrieben werden.

Bekanntlich haben einige unorganische, zusammengesetzte Körper die Eigenschaft, bei einer hohen Temperatur sich mit einer starken Detonation zu zersetzen, wie z. B. das Knallsilber und Knallgold. Diese Verbindungen sind immer durch eine schwache, bei wenig erhöhten Temperaturen wirksame elektrische Polarität gebildet und sind aus Elementen zusammengesetzt, wovon wenigstens zwei eine grosse Kapazität für elektrische Polarität haben. Werden sie erhitzt, so nehmen sie diese grössere Polarität an, die elektrischen Pole der Partikeln nehmen gegenseitig eine andere Stellung an, es geht eine stärkere Neutralisation vor sich, es entsteht Feuer, und die Körper zersetzen sich in einem Augenblick mit Detonation.

Der Zustand von elektrochemischer Indifferenz, in welchen mehrere zusammengesetzte Körper durch die früher erwähnte Feuer-Erscheinung versetzt werden, die sich in ihnen, bis zu einem gewissen Grade erhitzt zeigt, scheint eine neue vor sich gehende

elektrochemische Neutralisation anzuzeigen, und das Aufhören des Vereinigungs-Bestrebens giebt eine Zerstörung der elektrochemischen Polarisation zu erkennen, die gewöhnlich in dem zusammengesetzten Atom zurückbleibt. Es ist daher einleuchtend, dass dieses Phänomen in einer mehr oder weniger starken Neutralisation der elektrischen Verteilung besteht, welche das Atom polarisch machte. Wenn A und B z. B. zwei Atome vorstellen, welche sich mit den entgegengesetzten Polen berühren, so bestand ihre chemische Verbindung in der Neutralisation der Elektrizitäten dieser Pole; aber das zusammengesetzte Atom ist auch noch polarisch durch die Elektrizitäten in den beiden anderen Polen. Wenn nun auch diese Polarisation plötzlich zerstört wird, so muss dadurch dieselbe Feuer-Erscheinung wie durch jede andere elektrische Neutralisation entstehen. Diese Zerstörung der spezifischen Polarisation eines zusammengesetzten Körpers findet nur in den schwach polarisierten Körpern statt und nicht in den sehr elektronegativen oder sehr elektropositiven.

Die nun erwähnten elektrischen Erscheinungen gelten hauptsächlich für die unorganische Natur; in der organischen Natur finden wir andere Verhältnisse.

Wenn die elektrochemischen Ansichten richtig sind, so folgt daraus, dass jede chemische Verbindung einzig und allein von zwei entgegengesetzten Kräften der positiven und der negativen Elektrizität abhängt, und dass also jede Verbindung aus zwei durch die Wirkung ihrer elektrochemischen Reaktion vereinigten Teilen zusammengesetzt sein muss, da es keine dritte Kraft giebt. Hieraus folgt, dass jeder zusammengesetzte Körper, welche auch die Anzahl seiner Bestandteile sein mag, in zwei Teile geteilt werden kann, wovon der eine positiv und der andere negativ elektrisch ist. So z. B. ist das schwefelsaure Natron nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium zusammengesetzt, sondern aus Schwefelsäure und aus Natron, die wiederum jedes für sich in einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandteil geteilt werden können. Ebenso kann auch der Alaun nicht als unmittelbar aus seinen einfachen Bestandteilen zusammengesetzt betrachtet werden, sondern er ist zu betrachten als das Produkt der Reaktion der schwefelsauren Thonerde als negatives Element, auf das schwefelsaure Kali als positives Element, und so rechtfertigt auch die elektrochemische Ansicht das, was ich über die zusammengesetzten Atome der ersten, zweiten, dritten etc. Ordnung gesagt habe.

Es giebt noch eine Verbindung, die ihrer Natur nach von den bisher erwähnten ganz verschieden ist, die nämlich, wenn ein fester Körper, in Berührung mit einer Flüssigkeit, schmilzt, eine Portion Wärmestoff bindet und sich mit dem flüssigen Körper vermischt, oder was wir auflösen nennen. Diese Erscheinung ist nicht mit einer elektrischen und chemischen Neutralisation verknüpft; der Körper behält seine elektrochemische Reaktion ohne Verminderung und übt sie wegen der Beweglichkeit seiner Partikeln viel lebhafter aus, als wenn er sich im festen Zustande befindet. Auch wird kein Wärmestoff entbunden, sondern im Gegenteil absorbiert, und die Erfahrung lässt uns glauben, dass sich diese Absorption im Verhältnisse mit dem Abstande, welcher die Partikeln des fest gewesenen Körpers von einander trennt, vermehrt. Wenn man daher Wasser auf ein Salz giesst, welches sich nicht chemisch mit Wasser verbinden kann, oder welches schon diejenige Menge, womit es sich verbinden kann, enthält, so sinkt die Temperatur während der Auflösung des Salzes und der Verbreitung seiner Atome im Wasser; kann aber das Salz chemisch gebundenes Wasser aufnehmen, so wird zuerst durch die Verbindung des Salzes mit Wasser Wärme frei, und dann sinkt die Temperatur, wenn das Salz chemisch gebundenes Wasser enthält und sich aufzulösen anfängt. Uebrigens kann ein Körper chemisch gebundenes Wasser aufnehmen, ohne deswegen im Wasser auflöslich zu sein, und umgekehrt: er kann auflöslich sein, ohne die Fähigkeit zu haben, sich chemisch mit Wasser zu verbinden. Alle diese Umstände zeigen also, dass die innere Wirkung einer Auflösung durchaus von der einer chemischen Verbindung verschieden sei, und dass sie nicht als verschiedene Grade derselben Erscheinung betrachtet werden können. Was anzeigt, dass die Auflösung von einer spezifischen Verwandtschaft zwischen dem auflösenden und dem auflöslichen Körper abhängt, ist, dass erstens nicht alle Körper in den Flüssigkeiten gleich auflöslich sind, und dass es viele absolut unauflösliche giebt, und zweitens, dass die Kohäsion ein Hindernis ist, das bei dem aufzulösenden Körper überwunden werden muss. Es ist nicht wahrscheinlich, dass sich hierbei die Natur anderer als der gewöhnlichen Grundkräfte bediene, obgleich es auf der anderen Seite unmöglich ist, sich eine Vorstellung von der Modifikation dieser Kräfte zu machen, die eine von der gewöhnlichen chemischen Verbindung so verschiedene Erscheinung hervorbringt.

Als einen Beweis der gegenseitigen Durchdringung der Körper bei der Verbindung hat man die selbst unter dem besten Mikroskop vollkommen homogen erscheinende Zusammensetzung einer Auflösung und den Umstand angesehen, dass z. B. ein Gran Kochsalz, in einem Quart Wasser aufgelöst, jedem Tropfen dieser Auflösung die Eigenschaft erteilt, durch das salpetersaure Silberoxyd getrübt zu werden. Man darf aber nicht erwarten, dass es in einem flüssigen Gemische leichter sei, die Atome des aufgelösten Körpers von denen des auflösenden zu unterscheiden, als mit dem Mikroskope die Atome des letzteren zu unterscheiden; dies können wir nicht, obgleich die Ausdehnbarkeit durch die Wärme, die Durchdringbarkeit der Flüssigkeiten durch Gase und andere Erscheinungen uns sagen, dass die Atome kleine Zwischenräume zwischen sich lassen müssen.

Man hat in neueren Zeiten beobachtet, dass die porösen Körper Luft absorbieren, die sie mehr oder weniger in ihre Zwischenräume mit Wärme-Entwicklung komprimieren, sodass in ihren Poren die Luft kondensierter ist, als bei dem gewöhnlichen Drucke in der Luft. Hierbei wirken die porösen Körper ebenfalls mit einer spezifischen Verwandtschaft, und die Gase der verschiedenen Körper werden nicht in proportionalen Quantitäten davon absorbiert. Ferner hat man gefunden, dass Wasser und Flüssigkeiten sich zu den Gasen, womit sie sich nicht chemisch verbinden, auf dieselbe Art wie die porösen Körper verhalten, woraus man schliessen kann, dass die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten und die durch poröse feste Körper gleichartige Vorgänge sind. Zudem hat man gefunden, dass, sowie ein Gas aus Wasser durch ein anderes Gas, welches dazukommt, teilweise ausgetrieben werden kann, auch ein Gas durch einen festen sich im Wasser auflösenden Körper ausgetrieben wird. Eine Flüssigkeit, welche einen festen Körper aufgelöst enthält, absorbiert um so weniger Gas, je grösser die Menge des aufgelösten festen Körpers ist, welcher einen Teil der Zwischenräume einzunehmen scheint, die das Gas eingenommen haben würde. Es fehlt uns also nicht an Gründen, um anzunehmen, dass die Auflösung der festen Körper in einer Flüssigkeit, die Absorption der Gase durch Flüssigkeiten und ihre Absorption durch feste poröse Körper im allgemeinen zu derselben Klasse von Erscheinungen gehören.

Auf jeden Fall müssen wir uns nach der Corpusculartheorie vorstellen, dass die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit darin bestehe, dass, nachdem die Kohäsion des festen Körpers durch eine unbekannte Modifikation der Affinität zerstört worden ist, die Atome dieses Körpers sich verteilen und sich zwischen die der Flüssigkeit legen, und nicht allein ihre Zwischenräume ausfüllen, sondern sie auch erweitern, wodurch der Umfang der Flüssigkeit vergrössert wird. Man muss sich vorstellen, dass in einer gleichförmig gemischten Flüssigkeit ein jedes Atom vom aufgelösten Körper von einer gleichen Anzahl von Atomen des Auflösungsmittels umgeben sei; und wenn mehrere Substanzen zusammen aufgelöst sind, so müssen sie die Zwischenräume zwischen den Atomen des Auflösungsmittels unter sich teilen, sodass bei einer gleichförmigen Mischung der Flüssigkeit eine solche Symmetrie in der Lage der Atome entsteht, dass alle Atome der einzelnen Körper sich in Beziehung zu den Atomen der anderen Körper in einer gleichförmigen Lage befinden. Man kann daher sagen, dass die Auflösung durch die Symmetrie in der Stellung der Atome, sowie die Verbindung durch die bestimmten Proportionen charakterisiert ist. Hierdurch entsteht auch eine Ausdehnung der Wirkungen der chemischen Affinität über die Grenzen weg, welche man bei Untersuchung der festen oder gasförmigen Körper findet. Um dies zu erläutern, wollen wir annehmen, es seien 1000 Atome eines Körpers, z. B. Kupferchlorid, in einer Flüssigkeit aufgelöst und man giesse dann unter guter Vermischung 1000 Atome Schwefelsäure hinzu, so wird sich neben jedes Atom des ersteren Körpers ein Atom des letzteren stellen. Da aber die Schwefelsäure zum Kupferoxyd eine grössere Verwandtschaft hat, als das Chlor zum Kupfer, so wird das Chlor der Schwefelsäure weichen, und es werden folglich dadurch 1000 Atome schwefelsaures Kupferoxyd und 1000 Atome Chlorwasserstoffsäure entstehen; diese letztere bleibt indessen bei dem neugebildeten Atome. Ihre Affinität, das heisst ihre elektrochemische Polarität, wenn auch durch eine stärkere Polarität überwunden, ist doch nicht vernichtet; sie fährt daher fort, wirksam zu sein, und vermindert die Wirkung der mächtigeren Schwefelsäure, die nur durch ihren Ueberschuss wirken kann, oder mit anderen Worten, sie stösst durch ihre elektronegative Polarität einen Teil der ebenfalls polarisierten Schwefelsäure ab, bis sich zwischen den beiden Verwandtschaften ein Gleichgewicht herstellt. Dann bleibt ein Teil des Chlors, mit einer gewissen Anzahl von Kupfer-Atomen verbunden, in der Auflösung,

während sich die Schwefelsäure mit den anderen oxydierten verbindet. Die Quantität der durch die Schwefelsäure bewirkten Zersetzung steht in einem zusammengesetzten Verhältnisse des Unterschiedes zwischen den Verwandtschaftsgraden der beiden entgegenwirkenden Säuren (d. h. ihrer verschiedenen Intensität von elektrochemischer Polarisation) und der Anzahl ihrer gegenwärtigen Atome; denn wenn man in dem angeführten Beispiel Atome von Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so werden sie eine gewisse Anzahl von Kupferoxyd-Atomen zersetzen und eine entsprechende Anzahl von Schwefelsäure-Atomen austreiben, die kleiner sein wird, als die Anzahl von Atomen der hinzugefügten Chlorwasserstoffsäure. Es werden sich also freie Atome der beiden Säuren um die verbunden bleibenden lagern und werden durch ihre entgegengesetzten und sich das Gleichgewicht haltenden Kräfte ihre gegenseitige Verbindung mit dem Kupferoxyd verhindern. Es ist einleuchtend, dass bei Herstellung des Gleichgewichtes die schwächere Affinität der Chlorwasserstoffsäure, die sich aber durch eine grössere Anzahl ihrer zwischen die Masse gelegten Atome äussert, der stärkeren Affinität der Schwefelsäure gleich ist, die durch eine geringere Anzahl von Atomen ausgeübt ist.

Stellen wir uns nun vor, die eine dieser entgegenwirkenden Säuren sei unauflöslich und gehe folglich in dem Masse, als sie frei werde, je nach ihrer Natur in den festen oder gasförmigen Zustand über, so werden ihre freien Atome, statt durch ihre Gegenwart wirksam zu sein und sich um die Verbindung zu lagern, sich davon entfernen und zuletzt durch die anderen ganz ausgetrieben sein, deren freie Atome die Verbindung umgeben, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden sind. So kann also durch eine leicht begreifliche mechanische Wirkung die schwächere Säure die stärkere austreiben, wenn erstere in hinreichender Menge vorhanden ist und letztere sich nicht in der Auflösung erhalten kann. Ist dagegen die neue Verbindung mit einer der Säuren unauflöslich, so scheidet sie sich aus der Flüssigkeit ab in dem Grade, als sie sich bildet. Der Teil der Base, welcher in der Auflösung bleibt, ist also nicht zwischen die Säuren verteilt, und die Flüssigkeit bleibt in dieser Hinsicht in demselben Zustande, worin sie war, als man die fällende Säure zuzusetzen anfing, mit dem Unterschiede indessen, dass die Kräfte, welche mit der Wirkung dieser Säure im Gleichgewichte stehen, in dem Masse zunehmen, als man mehr von der Säure zusetzt, und dass man daher immer mehr zusetzen muss, um dieselbe Quantität von der Verbindung niederzuschlagen. Auch kann auf diese Weise eine Säure eine stärkere austreiben, wie sich z. B. die Weinsäure oder Zitronensäure der Kalkerde in einer Auflösung von salpetersaurer Kalkerde bemächtigt, indem sie einen Niederschlag von weinsaurer oder zitronensaurer Kalkerde bildet.

Man sieht leicht ein, dass diese Erscheinungen gerade dieselben sind, deren Existenz von Berthollet mit so vielem Scharfsinne erwiesen und untersucht wurde, und woraus dieser berühmte Chemiker folgerte, die Körper könnten sich innerhalb gewisser Grenzen in unendlich vielen Proportionen mit einander verbinden, und es fänden nur dann bestimmte Verhältnisse statt, wenn infolge der Kohäsions- oder Expansions-Kraft die Körper in festem Zustande abgeschieden oder im Gaszustande entwickelt werden. Ungeachtet die Resultate von Berthollet's Versuchen anfangs der allgemeinen Annahme des Systems von den chemischen Proportionen so entgegengesetzt schienen, so finden wir sie jetzt als notwendige Folgen aus den Ansichten der Corpusculartheorie hervorgehen, und wir müssen mit Dank die Arbeiten eines Gelehrten anerkennen, der, wenn er auch den Gegenstand unter einem anderen Gesichtspunkte betrachtete, uns doch den Weg nach einer Richtung gebahnt hat, nach welcher die Spekulationen über die chemischen Proportionen sonst nur sehr spät sich gewendet hätten. Wir sehen nun, dass die gleichartige Verteilung der Atome der aufgelösten Körper zwischen denen des Auflösungsmittels Erscheinungen hervorbringen, die, wenn sich die wirksamen Körper und ihre Produkte in ihrer Auflösung erhalten, vollkommen dieselben sein müssen, als wenn Verbindungen in allen Verhältnissen möglich wären. Man sieht also, dass Berthollet's scharfsinnige Untersuchungen in seiner Statique chimique weder der Theorie von den bestimmten Proportionen noch den Ansichten von der Corpusculartheorie entgegen sind. Berthollet erstreckte selbst auf die festen Körper die Anwendung der Resultate seiner Beobachtungen über die Flüssigkeiten; diese Ausdehnung, insofern sie den Einfluss der chemischen Masse (d. h. die Summe des Affinitätsgrades aus der vorhandenen Quantität des wirksamen Körpers) auf einen festen Körper betrifft, welcher sich in einer Flüssigkeit befindet, ist richtig, wenn der feste Körper, ungeachtet seiner Unauflöslichkeit, noch nicht gänzlich ausserhalb dem Wirkungskreise der Flüssigkeit ist; aber die Anwendung, die man nachher davon auf die trockenen und

festen Körper machte, indem man z. B. annahm, dass sich die Metalle zwischen dem Maximum und Minimum in unendlich vielen Graden oxydieren könnten, ist durch die Erfahrung widerlegt worden, welche zeigt, dass, wenn ein der Wirkung des Sauerstoffs ausgesetztes Oxyd sich nicht vollkommen in ein anderes Oxyd hat verwandeln können, das neugebildete Oxyd sich mit einem Teile des nicht veränderten Oxydes gemengt oder bisweilen auch chemisch verbunden findet, sodass es oft nicht schwer ist, mit dem Mikroskope zu entdecken, dass sie nur mit einander gemengt sind.

REFERATE.

Ueber alkalische Akkumulatoren. O. Schmidt. (Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft, Zürich 1904. 42. 180.)

Nach Ansicht des Verf., die sich auf theoretische Erwägungen stützt, ist der Alkaliakkumulator sowohl in Bezug auf Kapazität, wie auf Lebensdauer dem Bleiakkumulator überlegen. Es muss jedoch auch beim Alkaliakkumulator für genügende Porosität der Platten gesorgt werden, da bei ihm der Elektrolyt ebenfalls weitgehenden Konzentrationsänderungen unterworfen ist. Ueber die Metalle, die zur Herstellung des Alkaliakkumulators dienen können und deren Oxyde stets in Alkali unlöslich sein müssen, stellt Verf. eine Tabelle auf, aus der hervorgeht, wie viel Gramm Metall theoretisch pro Ampèrestunde nötig sind und wie sich die Kosten hierfür stellen. Unter den Mitteln zur Herstellung der Platten gibt Verfasser denjenigen, die Edison anwendet, den Vorzug vor den von Jungner gebrauchten. Weitere Nachteile des Alkaliakkumulators sind nach dem Verf. die Schwierigkeit, die schlecht leitenden Oxyde mit dem Träger in guten Kontakt zu bringen, wobei man sich des Graphites bedienen muss; die Superoxyde von Nickel und Silber bilden einen ausserordentlich feinen Schlamm, der langsam durch die Perforationen beim Gasen mitgerissen wird; die aktive Masse dehnt sich beim Laden aus, ähnlich wie dies beim Bleiakkumulator der Fall ist, und die Volumänderungen bewirken mit der Zeit einen Verlust an Material; das Wiederaufladen bietet auf der negativen Seite, besonders wenn man es mit Eisen zu tun hat, Schwierigkeiten, da dasselbe leicht in den passiven Zustand übergeht.

Die Ausnutzung ist bei Eisen und Kadmium etwa 20 bis 40%, beim Silber erreicht sie fast 100%. Der innere Widerstand einer alkalischen Zelle ist meistens kleiner, als der einer gleich grossen Bleizelle. Edison garantiert für seinen Akkumulator 25 W. S. per kg Zellengewicht; ein einigermassen haltbarer Bleiakkumulator gibt etwa 12, der sanft entschlafene Kupfer-Zink-Akkumulator etwa 18 W. S. per kg.

Sehr zum Vorteil der Alkaliakkumulatoren spricht der Umstand, dass ihre Kapazität von der Belastung unabhängig ist. Als Kraftaufspeicherungsmittel stellt er ihnen ein günstiges Prognostikon. N.—

Elektrothermische Stahlgewinnung, Gin. (L'Eclairage électrique 1904. 2. 17.)

Bereits auf dem internationalen Kongresse für angewandte Chemie in Berlin im Juni 1903 machte gelegentlich des Goldschmidt'schen Vortrages Herr Gin etwas geheimnisvoll klingende Mitteilungen über sein Verfahren zur Gewinnung von Stahl, das er auszuführen im Begriffe stehe. Jetzt endlich ist er damit an die Oeffentlichkeit getreten, und es zeigt sich, dass der Prozess ein rein thermischer ohne Elektroden ist. Es wäre sehr interessant, eine Preisberechnung pro Tonne wirklich erzeugten Stahles zu sehen, wie sich solcher in der Praxis stellt, denn bei dem teuren Preise für Elektrizität in Deutschland ist und bleibt der Preis immer der springende Punkt, denn Stahl selbst herzustellen, ist nicht allzuschwer. Gin ordnet einen Kanal von grosser Länge und geringem Querschnitt an, welcher mit geschmolzenem Gusseisen gefüllt wird und dessen Enden durch Stahlblöcke gebildet werden, welche von innen durch einen Wasserstrahl gekühlt werden. Der Strom muss so hoch gehalten werden, dass die Masse einerseits im Schmelzfluss erhalten bleibt, anderseits die Reaktionen eingeleitet und durchgeführt werden. Die Endblöcke besitzen einen so grossen Querschnitt, dass dort die Temperatur nicht übermässig werden kann. In der Ausführungsform bildet der Ofen einen kleinen Wagen, welcher eine Sohle aus feuerbeständigem Material trägt, in welche in vielen Windungen der Kanal eingelassen ist, um die nötige Länge zu erreichen. Im Betrieb wird der Wagen in ein ausgemauertes Gewölbe geschoben, um die Ausstrahlung zu beschränken. Der Verfasser bespricht eingehend die Anwendungsfähigkeit des Ofens. Aus rohem Guss kann Stahl durch den Ore-Prozess, d. h. durch Zusatz von Mineralien oder durch den Scrap-Prozess, d. h. durch Zusatz von Eisenabfällen gewonnen werden. Gin denkt sich den Verlauf seines Prozesses in der Praxis in folgender Weise: Das Roheisen wird mit Zuschlag versehen, um die Beimengungen zu oxydieren und eine basische Schlacke zu erzeugen. Wenn die Reinigung vollzogen ist, werden die Eisenabfälle zugesetzt und endlich zur Reduktion des aufgelösten Oxydes Ferromangan beigefügt. —n.

Einwirkung der Ionen auf das Lösungsmittel bei der Elektrolyse. Von C. Lobry de Bruyn. (Rec. trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique 22, 430 u. Chem. Ztg. Rep.)

Um die Frage aufzuklären, ob die Ionen bei der Elekrolyse Molekeln des Lösungsmittels mit sich fortzuführen vermögen, wurde eine Lösung von Silbernitrat in Methylalkohol von verschiedener Konzentration bei 70 V. Spannung 3—4 Std. lang der Elektrolyse unterworfen und hierauf ausser dem abgeschiedenen Silber der Methylalkohol an der Anode und Kathode durch Destillation bestimmt. Da der Methylalkoholgehalt der Lösung an beiden Polen auch nach der Elektrolyse vollständig gleich ist und auch mit der ursprünglich verwendeten Menge übereinstimmt, so kann von einer Mitnahme des Lösungsmittels durch eines der Ionen keine Rede sein; denn der einzig mögliche Fall, dass das Kation und das Anion bei ihrer Wanderung in einer Mischung von 2 Flüssigkeiten dieselbe Zahl von Molekeln der einen oder auch der beiden Flüssigkeiten zusammen mit sich fortführen, ist ganz unwahrscheinlich. —n.

Ein neues Trockenelement. (English Mechanic n. d. Mech. 1904. 8. 2.)

Um das neue Element nicht zu schwer zu machen, benutzte man die äussere Hülle als negative Elektrode und stellte sie deshalb aus Zinkblech her. Der Zinkbecher kann rund oder viereckig sein; im Folgenden ist angenommen, dass die Seiten 6,5 cm breit und 15 cm hoch sind.

Man rührt in $^1/_4$ l Wasser 250 g Salmiak und 500 g Gips zu einer klebrigen Masse zusammen, giesst hierauf noch 50 g Glycerin hinzu und rührt das Gemisch gut durcheinander. Mit dieser Masse verkleide man den Zinkbecher mit einer Schicht von 10 mm. Dies geschieht am besten folgendermassen: Man nimmt einen viereckigen Holzklotz von 4,5 cm Breite und beliebiger Länge und bestreicht ihn mit Oel oder Fett, um das Ankleben der Masse zu verhindern. Dann giesst man in den Zinkbecher von der zusammengerührten Masse soviel, dass die Schicht am Boden ca. 10 mm beträgt, stellt alsdann den Holzklotz in den Zinkbecher und richtet denselben so aus, dass er 10 mm von den Seiten absteht. Hierauf giest man die Masse in die dadurch erhaltene Oeffnung und lässt, bevor man den Holzklotz herauszieht, die Gipsmasse erhärten. Dann zieht man den Holzklotz heraus und man hat nun eine glatte Auskleidung erhalten.

Als positive Elektrode nimmt man eine Kohlenplatte, welche an ihrem oberen Ende eine Klemmschraube trägt. Diese Kohlenplatte stellt man in den ausgeschmierten Zinkbecher so hinein, dass man zuvor erst eine Glasscheibe hineinlegt, um dieselbe zu isolieren. Den freien Raum um die Kohlenplatte giesst man mit der folgenden Füllmasse aus: Man zerstampfe 500 g Gasretortenkohle, 250 g Braunstein, 250 g pulverisiertes Ammonium und füge hierzu 30 g Glycerin, 45 g Zinkchlorid und 15 g Wasser.

Um eine gleichmässige Masse zu bekommen, zerreibe man das Zinkchlorid und setze nach und nach die oben erwähnten Bestandteile hinzu. Wenn man die Teile gut durcheinander gerührt hat, drückt man die erhaltene Masse behutsam zwischen Auskleidung und Kohlenelektrode hinein, jedoch nur soweit, dass man noch das Ganze oben mit einer Pechschicht versehen kann. Um den Zinkbecher zu isolieren, setzt man denselben in eine Packpapierhülse. —n.

Der Lacroix-Akkumulator. — Léonce Fabre. (Elektrot. Neuigkeits-Anzeiger 1904. 2. 15.)

Der Draht des äusserst feinen Geflechtes, aus welchem die Platten hergestellt sind, besteht aus einer besonderen Legierung, »Pontinium« genannt, die praktisch nicht abnutzbar ist und die auf 1000 Teile Blei 15 Teile Zinn und 1 Teil Natrium enthält. Infolge des ungemein zarten, aber dennoch widerstandsfähigen, viele Vertiefungen bildenden Gewebes der Platte haftet die aktive Masse mit grosser Festigkeit an derselben, sodass ein Herausfallen von Masse ausgeschlossen erscheint. Der Akkumulator wird in folgenden Abmessungen hergestellt:

Kapazität Ampèrestunden	Abmessungen mm			Ladestrom Ampère	Gesamtgewicht kg
	lang	breit	hoch		
6	35	45	130	1	0,65
12	55	45	130	2	1,25
25	35	90	220	4	2,40
50	55	90	220	8	4,50
100	100	90	220	16	8,50

Die Klemmenspannung dieser Elemente beträgt 2 Volt; sie werden aber auch für die doppelte Spannung zu 4 Volt ausgeführt; die Länge dieser Elemente beträgt dann das Doppelte und das Gewicht ist etwas geringer als das doppelte der 2 Volt-Elemente. —n.

Neue Untersuchungen über den Edison-Akkumulator. Hospitalier. (L'Industrie électrique 1904. 2. 76.)

In Serien von 21 Ladungen und Entladungen, die Verfasser ausführte, wurden solche Beanspruchungen gestellt, dass sie über die Zumutungen, die man an einen Bleiakkumulator stellen kann, hinausgingen. Der Edison-Akkumulator ertrug sie hingegen gut. Die Kapazität der Edisonbatterie ist doppelt so gross, als die der besten bekannten Bleizelle, nämlich einer Fulmenzelle, die im Jahre 1899 von seiten des französischen Automobilklubs bei Akkumulatorversuchen für Elektromobile geprüft wurde. Als Nachteile werden angeführt der hohe Preis und die geringe nutzbare Potentialdifferenz von nur ungefähr 1,1 Volt, gegenüber einer solchen beim Bleiakkumulator von 1,9 Volt. Der Nutzeffekt des Edison-Akkumulators beträgt bei einer Ladungsstromstärke von 60 Ampère und bei wechselnder Entladestromstärke 50 %, gegenüber 70 bis 75 % beim Bleiakkumulator. Verfasser

zieht hieraus den Schluss, dass die Ueberlegenheit des Bleiakkumulators nur eine scheinbare sei, die Ladung und Entladung unter gleichen Verhältnissen vorzunehmen wären. Abgesehen davon, dass niemand wohl den Verfasser gehindert hätte, dies zu tun, konnen wir uns dieser Ansicht nicht anschliessen, da sie den Hauptpunkt für die Ueberlegenheit nicht trifft, der sich an einer anderen Stelle dahin ausgesprochen vorfindet, dass infolge der geringen nutzbaren Potentialdifferenz des Edison-Akkumulators eine grössere Anzahl von Zellen und Verbindungen erforderlich sind — also mit anderen Worten: Man kommt, um dieselbe Spannung zu erzeugen, stets wieder auf denselben Raum und dasselbe Gewicht — eine Bestätigung dessen, was wir schon beim ersten Erscheinen des Edison-Akkumulators ausgesprochen haben. N.

Versuche zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs von Lepel. (Jahresversammlung der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft n. Elektrot. Anz. 1904. 16. 206.)

In Ergänzung unserer bereits über dieses Thema gebrachten Ausführungen (s. die Zeitschrift Jahrg. X. S. 110 u. 156) entnehmen wir obiger Quelle über die Ausführungen des Vortragenden noch folgendes: Das Mittel zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs ist durch den elektrischen Flammenbogen gegeben. Es ist bekannt, dass sich bei jeder Bogenlampe chemische Verbindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff vollziehen. Es entsteht erst Stickoxyd, ein farbloses, höchst unbeständiges Gas, das sich dann durch Sauerstoffaufnahme in das braune Stickstoffdioxyd verwandelt. Wahrscheinlich ist diese Verwandlung sogar ziemlich beträchtlich, allein die glühenden Kohlenteilchen und wohl auch das Kohlenoxyd wirken stark reduzierend. Um letzterer Wirkung zuvorzukommen, hat man den Flammenbogen durch Abkühlung der Elektrodenkohlen oder Imprägnierung mit leichtflüchtigen Erdsalzen zu verlängern versucht und damit erreicht, dass man aus der Mitte des Flammenbogens, wo die Reduktionswirkung nur minimal ist, stickoxydhaltige Gase absaugen konnte, wenn auch nur in minimaler Ausbeute. Viel bessere Ergebnisse sind dagegen erzielt worden, wenn man auf mehrere tausend Volt hochgespannte Strome nicht zwischen Kohlenspitzen, sondern zwischen Platin- und andere Elektroden übergehen liess. In diesem Falle sind bereits 2,5 bis 6 % des benutzten Luftvolumens in Form von Stickoxyden gewonnen worden, allerdings wenig gegen die theoretisch mögliche Ausbeute von 43 % an Nitrooxyd. Neuerdings will man nun gefunden haben, dass es so grosser elektrischer Energie gar nicht bedarf, um chemische Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff herbeizuführen; dass man also Kraftvergeudung getrieben hat, und man glaubt, bei billigem elektrischen Strom — wie am Niagara — auf diese Weise künstliche Salpetersäure im Verhältnis von 24 : 39 billiger als aus Salpeter herstellen zu können. Hieraus folgt, dass ein durch Neutralisation der entstandenen Säure mittels Alkali hergestellter künstlicher Salpeter entsprechend billig sein muss. Allerdings erhält man kein reines Nitrat, sondern ein Gemenge von salpeter- und salpetrigsaurem Salz, und es muss erst erprobt werden, ob auf die Pflanze das Salz ebenso einwirkt wie reiner Salpeter. Die bisherigen Ergebnisse solcher Vegetationsversuche lassen keinen Unterschied erkennen.

—n.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrolytischer Apparat für kontinuierlichen Betrieb mit filterpressenartig zusammengefügten und von einander durch Diaphragmen getrennten doppelpoligen Elektrodenplatten. — Adolf Wünsche in Charlottenburg. — D. R. P. No. 139661.

Die eigentlichen Elektrodenplatten reichen nicht bis zum oberen Rande der Elektrodenfassung, so dass beim Zusammenfügen aller Platten über der Gesamtheit der Elektrodenräume, und von diesen durch einen aus nichtleitenden wagerechten Stegen zusammengesetzten Boden getrennt, ein freier Raum sich befindet. Derselbe ist durch eine aus einzelnen von dem nicht leitenden Boden zum oberen Rande der Elektrodenfassung reichenden nichtleitenden senkrechten Stegen gebildete Längswand in zwei von einander vollkommen abgeschlossene Teile getrennt. Der eine von diesen steht durch Kanäle im Boden und in senkrechten, nach unten bis zur unteren Elektrodenfassung reichenden nichtleitenden Sprossen nur mit den Anodenräumen, der andere nur mit den Kathodenräumen in Verbindung. Jeder dieser beiden oberen Räume ist durch nichtleitende Querwände, welche sich über jeder Elektrodenplatte parallel mit dieser erheben und nur etwa bis zur halben Höhe des freien Raumes reichen, in eine Anzahl sogenannter Schäumkammern zerlegt. Die elektrolytische Flüssigkeit reicht in diese Schäumkammern hinein, aber nicht bis zum oberen Rande der Querwand, so dass nur ein gemeinsamer Gasraum über jeder der beiden Schäumkammersysteme vorhanden ist. Die elektrolytische Flüssigkeit fliesst bei ihrem Lauf durch den Apparat in zwei getrennten Strömen (Anodenstrom und Kathodenstrom), immer nach einander, durch je einen Elektrodenraum, von diesem nach oben durch etwas schräge Kanäle in den wagerechten nichtleitenden Bodenteilen zu einer Schäumkammer und aus dieser nach unten durch senkrechte Kanäle in den nicht leitenden Sprossen zu dem nächsten gleichnamigen Elektrodenraum u. s. w. f.

Jede der unteren nicht leitenden Elektrodenfassungen ist von zwei Oeffnungen durchbrochen, welche nach dem Aneinanderfügen der Platten zwei den ganzen Apparat durchziehende und nach aussen durch die Endplatten sich öffnende Kanäle bilden. Der eine dieser Kanäle steht durch in jeder Platte verlaufende Abzweigungen nur mit den Anodenräumen, der andere nur mit den Kathodenräumen in einer Verbindung, die nur während des Füllens und Entleerens des Apparates durch Anheben von Ventilstäben von aussen her offen ist. Während des Betriebes sind die Ventilstäbe

heruntergelassen, so dass die Flüssigkeit den oben bezeichneten Weg durch die Schaumkammern nehmen muss.

Mit einer Antimon-Zink-Legierung betriebene Thermosäule. — Albrecht Heil in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 139631.

Der Antimonzinklegierung wird ein geringer Zusatz von Eisen bezw. Kobalt gegeben.

Elektrode aus Zink. — Dr. Carl Düsing in Aachen. — D. R. P. No. 139731.

Chemisch reines Zink löst sich bekanntlich in angreifenden Chemikalien weniger rasch als gewöhnliches Zink, ist aber zu teuer, um praktisch als Elektrode benutzt werden zu können. Nun hat sich gezeigt, dass auch das Hartzink, eine Legierung von Zink mit 3 bis 15 Prozent Eisen, eine grosse Widerstandsfähigkeit hat. Dasselbe entsteht bei dem Zusammentreffen von Eisen mit flüssigem Zink, wobei es sich als selbständige Masse unter dem Zink absondert und eine wie eine chemische Verbindung bis in die kleinsten Teile homogene Masse bildet. Eine derartige Legierung wird daher zweckmässig an Stelle des gewöhnlichen Zinks als Lösungselektrode benutzt.

Elektrisches Schmelzverfahren. — La Société électro-metallurgique française in Froges, Isère. — D. R. P. No. 139904.

Der Schmelzprozess wird in einem mit nicht leitendem, auch nicht verunreinigend wirkendem Stoffe ausgekleideten elektrischen Ofen mit in den Schmelzraum von oben hineinragenden, zur Stromzuleitung und Stromableitung dienenden, einzeln regelbaren Kohleelektroden in der Weise durchgeführt, dass zwecks Vermeidung einer Karburierung der Metalle durch die Elektrodenkohle die unteren Enden der Elektroden von dem Metall durch eine Schlackenschicht getrennt sind und der elektrische Strom von der Zuleitungselektrode aus durch eine Schlackenschicht in das Schmelzgut eintritt, dieses auf einer grösseren Strecke durchfliesst und wieder durch die Schlackenschicht in die Ableitungselektrode zurücktritt.

ALLGEMEINES.

Bei Beratung des Kapitels „Patentamt" im Reichstage regte Abgeordneter Eickhoff an, in die Entscheidungsbehörden für Patentstreitigkeiten Männer der Praxis hineinzuberufen; die Notwendigkeit habe sich bei grossen Patentprozessen, wie z. B. beim Prozess Krupp-Ehrhardt, herausgestellt. Weiter wünschte er eine Aenderung der Grundsätze des Geschäftsganges im Patentamte; mit dem neuen Herrn sei ein neuer Geist in das Amt eingezogen, jetzt würden die Klagen wohl verstummen. Zu wünschen wäre eine stärkere Heranziehung der Vertretung der Kaufleute und Fabrikanten. der der Handelskammern, Gewerbe- und Fabrikantenvereine zu Gutachten und die Zuziehung der Interessenten nach Möglichkeit und Bedürfnis zu mündlichen Verhandlungen. Dabei werde das Patentamt selbst am besten fahren. Der Antrag, das Kapitel an die Budgetkommission zu verweisen, wird angenommen.

Patentinhaber und verbessernde Erfindungen. Zu dieser Frage hat das Reichsgericht kürzlich eine Entscheidung dahin getroffen, dass ein Patentinhaber unter Umständen gezwungen werden kann, die Ausführung einer sein eigenes Patent verbessernden Erfindung gegen eine vom Gericht festgesetzte „angemessene" Lizenzgebühr zu gestatten. Das Reichsgericht ging dabei davon aus, dass durch die von dem älteren Hauptpatent abhängige, aber dieses verbessernde Erfindung in einer weitverbreiteten Industrie grosse Vorteile zu erzielen und auch das Leben und die Gesundheit der die Apparate bedienenden Arbeiter in weit vollkommener Weise zu schützen wären ols bei den Apparaten der älteren patentierten Ausführung, so dass durch die Nichtausführung dieser Erfindung ein öffentliches Interesse berührt werde. Diese Entscheidung des Reichsgerichts hat den scheinbar ungangbaren Weg geöffnet, die Ausführung von verbessernden Erfindungen auch gegen den Willen des Hauptpatentinhabers zu erzwingen, wenn ganze Industriezweige und Erwerbsgruppen ein Interesse an ihrer Ausführung haben.

Gegen den Entwurf eines Gesetzes betr. die Kosten der Prüfung und Ueberwachung von elektrischen Anlagen, Dampffässern, Aufzügen und anderen „gefährlichen" Einrichtungen, der zur Zeit einer Kommission von vierzehn Mitgliedern des preussischen Abgeordnetenhauses überwiesen worden ist, werden schwerwiegende Bedenken aus den Kreisen der Elektrizitätsindustrie erhoben. Man hält den Entwurf, soweit er elektrische Anlagen betrifft, zum mindesten für überflüssig. Dass elektrische Anlagen im Gesetzentwurf ausdrücklich als »gefährliche Anlagen« bezeichnet werden, zeugt von wenig Sympathie und Zutrauen zur Elektrotechnik und ihrer Industrie. Jeder Gegenstand, selbst das kleinste Objekt, kann gefährlich werden, wenn unglücklicher Zufall es will. Die Elektrotechnik betrachtet es als ihre erste und vornehmste Aufgabe, ihre Anlagen so sicher wie möglich herzustellen und unglücklichen Zufällen vorzubeugen. In einem Leitartikel des »B. T.« vom 16. Februar wird daher mit Recht die Art und Weise, wie in dem Gesetzentwurf und seiner Begründung elektrische Anlagen behandelt werden, einer scharfen Kritik unterzogen. Unbillig ist es auch, wenn die Begründung des Entwurfes die angebliche Gefährlichkeit elektrischer Anlagen mit Ausdrücken schildert, die geeignet sind, uns das Gruseln zu lehren. Es liegt eine Statistik vor, die zum Beispiel beweist, dass im Januar 1904 durch das gewöhnliche Leuchtgas sechsmal soviel Menschen getötet und beschädigt wurden sind wie durch die Elektrizität. Auch ist es eine starke Uebertreibung, wenn fast bei den meisten Bränden in grösseren Lokalen die Schuld einfach auf »Kurzschluss« geschoben wird. Auf Grund so unkontrollierbarer Behauptungen, wie der Brandstiftungen durch Kurzschlüsse, dürfen doch Gesetzentwürfe für grosse Industriezweige nicht gemacht werden.

Unbrauchbar ist der Entwurf ferner deshalb, weil er, wie die »Elektrot. Rdsch.« sehr richtig bemerkt, die elektrotechnische Industrie dem diskreditionären Befinden der lokalen Polizeibehörden ausliefert. Es wird also in Berlin so, in Charlottenburg wieder anders verfügt werden. Da der Entwurf nur auf Preussen beschränkt bleiben soll, werden die anderen Bundesstaaten schon aus Partikularismus wieder anders als die »Preussen« verordnen. Dergleichen sollte überhaupt nur durch Reichsgesetz behandelt werden. Die grossen Elektrizitätsgesellschaften, die ihren Wirkungskreis ja über das ganze Reich erstrecken, werden sich anderenfalls eigene Schränke für Polizeiverordnungen anschaffen und ihrem Personal durch besondere Dezernenten Instruktionsstunden über lokale Polizeiverordnungen erteilen lassen müssen. Das hat aber gerade noch gefehlt, dass unsere Elektrizitätsindustrie unter polizeiliche Vormundschaft gestellt würde. Die deutsche Elektrizitätsindustrie befindet sich, nachdem sie eben aus einer schweren Krisis herausgekommen ist, in einem Anlaufe zu einem neuen Aufschwunge. Und gerade in diesem Moment kommt die Regierung, um sie der Polizei zu unterstellen. Die deutsche Elektrizitätsindustrie ist in der Freiheit gross geworden. Man verschone sie mit neuen preussischen Gesetzen!

Die Begründung des oben erwähnten Gesetzentwurfes entbehrt nicht ihrer interessanten Seiten, und sie sei daher nachstehend so wiedergegeben, wie sie dem Abgeordnetenhause zuging:

7. Elektrische Anlagen.

Während die unter Ziffer 1 bis 6 besprochenen Prüfungen gefährlicher Einrichtungen nicht erst neu eingeführt werden sollen, sondern durch Polizeiverordnungen bereits vorgeschrieben sind, soll mit der Aufnahme der elektrischen Anlagen in den § 1 des Gesetzentwurfs eine wichtige Neuerung auf dem Gebiete der staatlichen Fürsorge vorbereitet werden.

Die mit elektrischen Anlagen verbundenen Gefahren bestehen im einzelnen »in der Möglichkeit von Unfällen infolge der Berührung menschlicher Körper mit den elektrischen Apparaten und Leitungen, in der Feuersgefahr, in der möglichen Störung des öffentlichen Telegraphen- und Telephonbetriebes durch die für andere Zwecke bestimmten elektrischen Leitungen und in den Folgen des durch irgend einen Zufall herbeigeführten Zerreissens dicker, stark gespannter, über Häuser und Strassen fortgeführter Drähte« (Drucksache No. 14 des Bundesrats der Session 1891 S. 7).

Zur Sicherung gegen diese Gefahren sind zwar von dem Verbande Deutscher Privatfeuerversicherungs-Gesellschaften Vorsichts-Bedingungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen aufgestellt; ebenso sind die vom Verbande Deutscher Elektrotechniker ausgearbeiteten Sicherheitsvorschriften für elektrische Starkstromanlagen mit Spannungen von 250 Volt, für elektrische Starkstromanlagen über 1000 Volt und für Mittelspannungsanlagen von 250 bis 1000 Volt den Behörden als technische Richtschnur bei Handhabung staatlicher Aufsichtsrechte bekannt gegeben; jedoch hat sich dies als unzureichend erwiesen.

Die Untersuchung zahlreicher Brandunfälle, die zum Teil mit beklagenswerten Verlusten an Menschenleben verbunden gewesen sind, namentlich in Warenhäusern, Theatern und anderen Räumlichkeiten, in denen Menschenansammlungen stattfinden, hat mehrfach als deren Ursache Kurzschlüsse und mangelhafte Beschaffenheit der elektrischen Einrichtung ergeben. Die Unfälle durch Starkstromleitungen bilden eine fast ständige Rubrik in den Tageszeitungen, und ebenso fordert die Verwendung elektrischen Stroms in den Fabrikbetrieben und Bergwerken jährlich zahlreiche Opfer. Aus Anlass dieser Unfälle sind die Provinzialbehörden durch Erlass vom 20. März 1900 zum Bericht darüber aufgefordert worden, ob sich etwa ein Bedürfnis zur regelmässigen und allgemeinen Prüfung der elektrischen Anlagen bemerkbar gemacht habe. Nach dem Ergebnis dieser Umfrage wird die Einführung einer Revisionspflicht fast allgemein als erwünscht bezeichnet, überall da aber, wo die Verwendung hochgespannter Ströme bereits weitergehende Fortschritte gemacht hat und zu diesem Zwecke Freileitungen hochgespannter Ströme in verkehrsreichen Gegenden haben gezogen werden müssen, wird sie sogar als dringend notwendig gefordert, so insbesondere von den Regierungs-Präsidenten in Potsdam, Stettin, Erfurt, Cöln, Wiesbaden und dem Polizei-Präsidenten in Berlin. Ebenso stimmen die Oberbergämter darin überein, dass beim Bergwerksbetriebe eine regelmässige Untersuchung der elektrischen Anlagen durch Sachverständige im Interesse der Sicherheit geboten sei.

Auch in Fachkreisen hat sich allmählich ein Umschwung in der Beurteilung der Gefährlichkeit elektrischer Anlagen vollzogen.

Während man früher annahm, dass Gleichstrom bis zu 500 Volt und Wechselstrom bis zu 300 Volt verhältnismässig ungefährlich seien, namentlich die Berührung blanker oder nicht isolierter Leitungen mit diesen Spannungen keine Lebensgefahr herbeiführe, haben eine Reihe tödlicher Unfälle, besonders in Zuckerfabriken und Bergwerken, zu der Ueberzeugung geführt, dass wesentlich geringere Stromspannungen bei Drehstrom sogar unter 80 Volt, bei ungünstigen Vorbedingungen zu tödlichen Unfällen Anlass geben können.

Namentlich sind solche zu besorgen, wenn der Isolationswiderstand der mit dem Strom in Berührung gebrachten Personen durch feuchte Luft und feuchten Fussboden geringer als der normale geworden ist.

Diese Erfahrungen haben den Verband Deutscher Elektrotechniker zu eingehenden Erörterungen über die Möglichkeit der Abwendung dieser Gefahren geführt. Während zweifellos durch verschärfte Vorschriften bei der Einrichtung elektrischer Anlagen manche Unfälle vermieden werden können, hat sich der Verein doch nicht der Ueberzeugung verschliessen können, dass diese Massnahmen nicht in allen Fällen ausreichen. Auch er hält, nachdem die Elektrotechnik durch 20 Jahre ruhiger, von behördlichen Massnahmen nicht eingeengten Entwickelung zu einer gewissen abschliessenden Erkenntnis gebracht worden ist, nunmehr eine dauernde Ueberwachung der Starkstromanlagen für erforderlich (Beschlüsse der Kieler Versammlung vom 11. Juni 1900). Er hat demgemäss seine Vorschriften für Hochspannungsanlagen dahin erweitert, dass zur dauernden Erhaltung des vorschriftsmässigen Zustandes der Gestänge, Leitungen, Sicherheitsvorrichtungen und Endungen mindestens jährlich einmal eine eingehende Revision aller Teile und vierteljährlich mindestens eine Begehung der Freileitungen stattfinden müsse, und bei den Behörden angeregt, die Ueberwachung der elektrischen Anlagen in ähnlicher Weise wie bei Dampfkesseln wegen der allgemein damit verbundenen Gefahren, den Besitzern zur Pflicht zu machen.

Diesen von sachkundigster Seite ausgehenden Anregungen gegenüber und angesichts der sich stetig mehrenden Betriebsunfälle und Tötungen durch den elektrischen Strom glaubt die Staatsregierung, die Bedenken, die sie bisher gegen die Einführung der Ueberwachung elektrischer Anlagen hegte, fallen lassen und dafür sorgen zu müssen, dass die Kosten der Ueberwachung durch die Beteiligten aufgebracht werden, wie dies auch bei der Dampfkesselüberwachung der Fall ist.

Auf Grund vorstehender Ausführungen wird das Bedürfnis anzuerkennen sein, die behördliche Prüfung gefährlicher Einrichtungen in dem durch vorliegenden Gesetzentwurf vorgesehenen Umfang auszuüben.

Der Entwurf schliesst sich in seiner Fassung ziemlich eng an diejenige des Gesetzes vom 3. Mai 1872, den Betrieb der Dampfkessel betreffend, an, welches in seinen Grundzügen dem Ueberwachungszwang und der Aufbringung der Kosten durch die Interessenten selbst, durchaus dem entspricht, was für die dem vorliegenden Gesetzentwurf einzufügenden gefährlichen Einrichtungen erreicht werden soll.

Im einzelnen wird zu dem vorliegenden Gesetzentwurf noch folgendes bemerkt:

Zu § 1. Den wechselnden Betriebsverhältnissen der Industrie entspricht es, wenn im § 1 durch eine Art Generalklausel die Möglichkeit gegeben wird, das Gesetz auf andere, vielleicht jetzt wohl nicht als gefährlich erkannte Einrichtungen auszudehnen, sofern sich ergiebt, dass sie mit ähnlicher Gefahr verbunden sind, wie die im § 1 namentlich aufgezählten Betriebseinrichtungen. Da zu dieser Ausdehnung des § 1 eine »polizeiliche Vorschrift« erforderlich ist, deren Rechtsgültigkeit auf dem Klagewege bestritten werden kann, so können namentlich im Hinblick auf die im Eingang besprochene Rechtsprechung des Oberverwaltungsgerichts, die den Anlass zu der hier vorgeschlagenen gesetzlichen Regelung gegeben hat, Besorgnisse wegen zu weitgehender Inanspruchnahme der geforderten Vollmacht kaum begründet erscheinen.

Die Vorschriften des § 1 sollen sich nur auf diejenigen Untersuchungen beziehen, zu denen die Polizei-

behörden auf Grund ihrer allgemeinen Befugnisse berechtigt sind, nicht aber auf die Untersuchung solcher Anlagen, für die durch Spezialgesetze ein von der allgemeinen polizeilichen Ueberwachungsbefugnis verschiedenes, besonderes Aufsichtsrecht begründet ist, wie es z. B. für Einrichtungen gilt, welche bereits nach dem Gesetz über die Eisenbahnunternehmungen vom 3. November 1838 oder nach dem Gesetz über Kleinbahnen und Privatanschlussbahnen vom 28. Juli 1872 der staatlichen Aufsicht unterliegen. Um zum Ausdruck zu bringen, dass an diesem Rechtszustande nichts geändert werden soll, ist die nach § 1 des Gesetzentwurfs einzuführende Ueberwachung durch die Einschränkung gekennzeichnet worden: „soweit sie durch polizeiliche Vorschrift angeordnet sind".

Zu § 2. In Uebereinstimmung mit der Aeusserung des Oberverwaltungsgerichts geht der Gesetzentwurf von der Annahme aus, dass die Kosten der Prüfungen, die im § 1 des Gesetzentwurfs nach dem Vorgang des Dampfkesselgesetzes den Besitzern zur Last gelegt werden sollen, an sich Kosten der örtlichen Polizeiverwaltungen sind. Daraus ergiebt sich die Berechtigung der Vorschrift, nach welcher die Untersuchungskosten im Verwaltungszwangsverfahren von den Verpflichteten beigetrieben werden können.

Zu § 3. Durch die Bestimmungen des § 1, wonach der Besitzer nur die Kosten der Untersuchung zu tragen hat, soll verhindert werden, dass im einzelnen Falle höhere Gebühren erhoben werden, als einer billigen Berechnung der Reisekosten einschliesslich der Entschädigung für den Transport der Hilfsmittel zur Untersuchung und des Zeitaufwandes der Sachverständigen entspricht. Hieraus darf aber nicht die Berechtigung hergeleitet werden, dass dem einzelnen Verpflichteten der Nachweis zu erbringen ist, dass die ihm berechneten Kosten genau den Aufwendungen entsprechen.

Es würden durch die Berechnung der Kosten von Fall zu Fall unberechtigte Unregelmässigkeiten in der Belastung der einzelnen Gebührenpflichtigen entstehen. Der einzelne darf nicht darunter leiden, dass die Kosten je nach der Entfernung seines Betriebes vom Wohnsitz des Sachverständigen verschieden ausfallen. Es wird daher auch zur Vereinfachung des Liquidationswesens erforderlich werden, für grössere Gebiete, für einzelne Arten der Prüfungen, vielleicht auch für den Umfang der ganzen Monarchie, einheitliche Tarife aufzustellen, nach denen die Kosten berechnet werden.

Ein solches Vorgehen wird auch deswegen kaum zu vermeiden sein, weil für einzelne Arten der Prüfung, namentlich die elektrische Ueberwachung, der einheitlichen Durchführung halber geeignete Organisationen, vielleicht ähnlich den Dampfkesselvereinen, gebildet werden müssen. Diesen muss durch einen einheitlichen Tarif die Möglichkeit gegeben werden, ihren Etat auf feste Grundlagen zu stellen. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, sofern einheitliche Tarife zur Erhebung der Kosten erforderlich werden, dass ihre Aufstellung von der Zentralinstanz aus erfolgt. Andernfalls ist auch zu besorgen, dass wegen der Unterschiede in der Festsetzung der Kosten durch die örtlichen Polizeiverwaltungen ungleichmässige Anforderungen an die Vorbildung und Sachkunde der zu bestellenden Sachverständigen gestellt werden und darunter die Untersuchungen leiden.

Schon gegenwärtig haben sich Uebelstände dieser Art bemerkbar gemacht, abgesehen davon, dass die Tarife stellenweise so niedrig bemessen sind, dass sich kein Sachverständiger bereit gefunden hat, dafür die Prüfungen zu übernehmen. Bedenken können um so weniger bestehen, als das gleiche Verfahren im Dampfkesselgesetz vorgesehen ist und noch nicht zu Beschwerden Anlass gegeben hat.

Museum von Meisterwerken der Naturwissenschaft und Technik in München. Nachdem die Organisation des Museums, die Genehmigung der Satzungen, die Bildung des Vorstandsrates und des Ausschusses beendet ist, soll nunmehr an die Vorbereitungen zur Sammlung von Museumsobjekten geschritten werden. Dem Zweck des Museums entsprechend, soll durch die Museumsobjekte die historische Entwicklung der naturwissenschaftlichen Forschung, der Technik und der Industrie in ihrer Wechselwirkung dargestellt, und ihre wichtigsten Stufen sollen insbesondere durch hervorragende und typische Meisterwerke veranschaulicht werden. Die verschiedenen Zweige der Naturwissenschaft, der Technik und der Industrie, deren Entwicklung in vorbezeichneter Weise dargestellt werden soll, sind vorbehaltlich der endgültigen Genehmigung durch den Vorstandsrat nachfolgend zusammengestellt:

1. Mathematik, 2. Messwesen, 3. Geodäsie und Kartographie, 4. Astronomie, 5. Physik, 6. Technische Mechanik, Elastizität und Festigkeit, 7. Kinematik und Maschinenelemente, 8. Hebezeuge und Hebewerke, 9. Hydraulische Anlagen und Pumpen, 10 a. Windmotoren, 10 b. Wasserkraftmotoren, 11. Wärmekraftmaschinen, 12. Druckluftanlagen, 13. Heizung und Lüftung, 14. Kälte-Industrie, 15. Elektrizitätserzeugung, -Leitung, -Umformung und Elektromotoren, 16. Signalwesen, 17. Telegraphie und Telephonie, 18. Technische Akustik, 19. Technische Optik, 20. Beleuchtungswesen, 21. Landtransportmittel, 22. Schiffbau, 23. Luftschiffahrt, 24. Chemie, 25. Elektrochemie, 26. Mineralogie und Geologie, 27. Berg-, Hütten- und Salinenwesen, 28. Metallurgie, 29. Mechanische Technologie, 30. Chemische Technologie, 31. Reproduktionstechnik, 32. Baumaterialien, 33. Strassen- und Eisenbahnbau, 34. Brückenbau, 35. Wasserbau und Wasserversorgung, 36. Landwirtschaft, 37. Militärwesen, 38. Theaterwesen, 39. Medizinische Apparate, 40. Hygiene.

Für die Elektrotechnik und Elektrochemie kommen die Gruppen 5, 13, 15, 16, 17, 20, 21, 25, 27, 36, 38 und 39 in Frage.

Um die Entwicklung dieser Gruppen in übersichtlicher und allgemein verständlicher Weise darzustellen, sollen in dem Museum nachstehende Arten von Sammlungsgegenständen Aufnahme finden:

1. Als wertvollste Objekte der Sammlungen: historische Original-Instrumente, Apparate, Maschinen, Präparate usw., welche neue Stufen in der naturwissenschaftlichen Forschung, in der Technik oder in der Industrie darstellen oder kennzeichnen.

2. Insoweit diejenigen Instrumente, Apparate und Maschinen nicht in Originalen erhältlich sein werden, welche zur vollständigen Darstellung der historischen Entwicklung erforderlich sind, erscheinen entweder naturgetreue Nachbildungen oder Modelle derselben erwünscht.

3. Da fertige Apparate, Maschinen usw. ihren Zweck und ihre Wirkungsweise oft nicht deutlich genug erkennen lassen, sollen neben diesen historischen Museumsobjekten auch Erklärungsmodelle mit Aufdeckung der innern Teile (Durchschnitte u. dgl.) und mit Bewegungs- bezw. Betriebseinrichtungen Aufnahme finden. Ebenso werden neben fertigen Werken des Ingenieurwesens auch Darstellungen der in Konstruktion bezw. im Bau begriffenen Werke von Wert sein.

4. Ausser den Instrumenten, Apparaten und Maschinen, die in wirklicher Ausführung oder im Modell zur Aufstellung kommen, sollen auch Zeichnungen und Darstellungen gesammelt werden, die mit der Entwicklung der naturwissenschaftlichen Forschung, der Technik und der Industrie in Beziehung stehen. In erster Linie wären auch hierfür Originale von historischer Bedeutung erwünscht; soweit solche jedoch nicht zu beschaffen, sind oder soweit zu leichtem Verständnis neue Zeichnungen und Darstellungen wünschenswert sind, könnten auch diese Aufnahme finden.

5. Einen wichtigen Teil des Museums soll eine Bibliothek bilden, in der als besonders wertvolle

Objekte bedeutungsvolle Urkunden und historische Aufzeichnungen naturwissenschaftlichen und technischen Inhalts Aufnahme finden sollen. Ausserdem soll die Bibliothek alle jene Zeitschriften, Bücher und Publikationen enthalten, die für die Entwicklung der naturwissenschaftlichen Forschung, der Technik und der Industrie von Bedeutung sind. Die Museumsobjekte wären nicht ausschliesslich auf solche von deutscher Herkunft zu beschränken, denn wenn auch dem Charakter des Museums als einer deutschen Nationalanstalt entsprechend, in erster Linie die Entwicklung der Naturwissenschaft und Technik in Deutschland veranschaulicht werden soll, so werden doch zu einer vollständigen Darstellung der Entwicklungsstufen für verschiedene Gebiete auch die in anderen Ländern gemachten Fortschritte zu zeigen sein; auch werden vielfach Vorrichtungen und Werkzeuge alter Kulturvölker als Ausgangspunkte für die weitere Entwicklung in Betracht kommen.

Sobald die Vorarbeiten betreffend die Dimensionierung und Adaptierung der verfügbaren Räume, die Austeilung der verfügbaren Geldmittel, die Beschaffung von Betriebskraft u. dgl. beendet und die erbetenen Vorschläge eingegangen sein werden, sollen aus den Mitgliedern des Vorstandsrates und des Ausschusses für die einzelnen Gruppen Spezialkommissionen gebildet werden, welche das eingelaufene Material sichten und für die Ausgestaltung der verschiedenen Abteilungen des Museums die nötigen Vorarbeiten erledigen.

Es ist wohl anzunehmen, dass die Forderung des Museums die weitestgehende Unterstützung auch seitens der elektrotechnischen Industrie finden wird. Die Anmeldung von Mitgliedern nimmt der Vorstand entgegen, welchem die Herren Dr.-Ing. Oskar von Miller, Dr. von Dyck und Dr.-Ing. von Linde angehören.

Wie mitgeteilt wird, wurde dem Museum bereits u. a. durch das Kgl. Bayer. Finanzministerium die berühmte Reichenbach'sche Wassersäulenmaschine überlassen. Es ist dies die gleichartige Schwestermaschine der mit ihr zur selben Zeit aufgestellten Ilsanger Pumpe, welche dazu diente, die im Salzbergwerke Berchtesgaden gewonnene Sole 356 m hoch zu heben und nach Rosenheim fortzuleiten. Sie ist infolge ihrer genialen Konstruktion ein Meisterwerk der bayerischen Ingenieurkunst, das nahezu 100 Jahre ununterbrochen im Betriebe gestanden und damit eine Gediegenheit der Ausführung bewiesen hat, wie sie nicht allein für die Maschinen des vorigen Jahrhunderts einzig dasteht, sondern wie sie selbst von vollendetsten Erzeugnissen der Jetztzeit kaum zu erwarten ist.

Die Maschine ist nicht nur in zahlreichen wissenschaftlichen Werken abgebildet, sondern auch im Conservatoire des Arts et Metiers in Paris durch eine Nachbildung verewigt, und mit Recht sagt der Verfasser des dem Andenken Reichenbachs gewidmeten Aufsatzes im Regierungsblatt: Sie ist das getreue Bild des bescheidenen deutschen Mannes, der Grosses geräuschlos vollbringt.

Die Ueberlassung dieser Maschine ist daher nicht nur vom rein technischen und wissenschaftlichen Standpunkt in hohem Masse begrüssenswert, sondern sie ist noch um so erfreulicher, als hiermit so recht der eigentliche Zweck des Museums, berühmte Meisterwerke deutscher Technik und ihre Schöpfer dauernddem Gedächtnis der Nachwelt zu bewahren, zur Verwirklichung gelangt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Ahrens, Prof. Dr. Felix B., Handbuch der Elektrochemie. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage. Mit 293 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1903. Preis geh. M. 15,—.

Das vorliegende Werk zeichnet sich vor anderen Werken ähnlichen Titels in erster Linie dadurch aus, dass es eines der wenigen in letzter Zeit erschienenen Kompendien der Elektrochemie ist, die wirklich den praktischen Verhältnissen Rechnung tragen und die daher in erster Linie berufen sein dürften, die durch allzu viel Theorie und Hypothese etwas verloren gegangene Fühlung der wissenschaftlichen Elektrochemie mit der Praxis wieder herzustellen. In dem 672 Seiten starken Buche nimmt die Theorie nur 28 Seiten ein, und das ist ein schwerwiegender Vorzug! Alles andere ist aus der Praxis für die Praxis geschrieben, und hierin liegt der zweite, nicht minder schwerwiegende Vorteil. Einen dritten erblicken wir darin, dass die Litteratur in unparteiischer Weise zusammengestellt und angezogen ist, und dass die angeführten Arbeiten nicht nur von einzelnen, momentan gerade sehr im Vordergrunde stehenden Autoren herrühren und aus deren Leiborganen entnommen sind. Auch in dieser Hinsicht ist speziell in letzter Zeit auf elektrochemischem Gebiete viel und oft in geradezu unglaublicher Weise gesündigt worden, und manches Werk hat durch derartige Tendenzpolitik und durch Personenkultus allen und jeden Wert verloren. Es ist dem Verfasser zu danken, dass er diese Bahnen nicht betreten und sich im Gegensatz zu anderen Autoren auf einen rein objektiven Standpunkt gestellt hat. Wenn wir noch hinzufügen, dass das Werk bis in die Neuzeit fortgeführt ist, soweit dies bei einem solchen Werk überhaupt möglich ist, und dass es nicht nur den elektrochemischen, sondern in erster Linie auch den nicht minder wichtigen elektrotechnischen Verhältnissen Rechnung trägt, so glauben wir es hinreichend charakterisiert zu haben. Auf einzelne Details einzugehen, verbietet die Fülle des Materials, und auch die übliche Jagd auf einzelne Druckfehler, womit manche Bücherrezensenten ein testimonium diligentiae erbringen zu müssen glauben, möge man uns erlassen. Selbst wenn sich der eine oder andere Druckfehler noch vorfinden sollte, so ist das Buch trotzdem seiner ganzen Tendenz und der Art und Weise seiner Bearbeitung nach doch ein gutes Buch, dessen Erscheinen auf dem Büchermarkt mit aufrichtiger Freude zu begrüssen ist.

GESCHÄFTLICHES.

Akkumulatoren-Werke System Schmidt-Predari, Neuberg & Schmidt-Predari, Leipzig. Gesellschafter des neuen Unternehmens sind die Herren Ingenieure Ernst Albert Neuberg in Leipzig und Albert Schmidt-Predari in Trahsen a. d. Mulde.

Fonos, G. m. b. H., Berlin. Zwecks Vertrieb von elektrischen Schwachstrom-Apparaten und zugehörigen Bestandteilen hat sich hier mit einem Grundkapital von 20000 M. die Firma Fonos, G. m. b. H., gebildet. Geschäftsführer ist Herr Albert Friedländer in Berlin.

Elektrizitäts-Gesellschaft Haas & Stahl, Aue. Durch einstweilige Verfügung ist dem Ingenieur Herrn Maximilian Carl Hass, Aue, die Befugnis zur Vertretung der Gesellschaft entzogen worden.

Dr. Cassirer & Co. Kabel- und Gummi-Werke, Charlottenburg. Herr Ingenieur Alfred Cassirer ist als Teilhaber in die Firma eingetreten.

Elektrochemische Werke G. m. b. H., Berlin. Gemäss Beschluss ist das Stammkapital um 1500000 M. auf 5500000 M. erhöht worden.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.